

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-95376

(P2004-95376A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004. 3. 25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/10

F I

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/10

テーマコード (参考)

5 H 0 2 6

5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-255565 (P2002-255565)

(22) 出願日 平成14年8月30日 (2002. 8. 30)

(71) 出願人 000010076

ヤマハ発動機株式会社

静岡県磐田市新貝 2 5 〇 〇 番地

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74) 代理人 100068342

弁理士 三好 保男

(74) 代理人 100100712

弁理士 岩▲崎▼ 幸邦

(74) 代理人 100087365

弁理士 栗原 彰

(74) 代理人 100100929

弁理士 川又 澄雄

(74) 代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

最終頁に続く

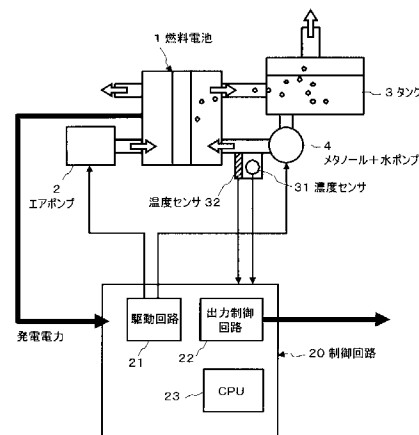
(54) 【発明の名称】 直接改質型燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】直接改質型燃料電池システムにおいて、メタノール／水溶液の温度対策、溶液の泡対策に工夫を凝らすことにより汎用されているメタノールセンサにより精度良くエタノール濃度を計測できるようにした。

【解決手段】本発明の直接改質型燃料電池システムでは、メタノール濃度測定装置 30 をメタノール／水溶液の循環経路上で二酸化炭素ガスの存在量が比較的少ない場所に設置することにより、濃度センサ 31 の表面に二酸化炭素の泡や不純物が付着するのを抑制し、精度良くメタノール濃度を検出する。また、メタノール濃度はメタノール／水溶液の温度条件により異なるので、例えば、水晶振動子式あるいは超音波式のセンサのように溶液粘度からメタノール濃度を算定する濃度センサ 31 に対して温度センサ 32 を近傍に設け、温度条件によりメタノール濃度が影響されるのを補償し、精度良くメタノール濃度を測定する。

【選択図】 図 4



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、

前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、

前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、

メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、

前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの出口と燃料電池の燃料入口との間の配管内、または前記メタノール／水タンクとメタノール／水ポンプとの間の配管内に取り付けたことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

10

**【請求項 2】**

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、

前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、

前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、

メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、

前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの出口と燃料電池の燃料入口との間の配管に連通するように設けられたチャンバ内に、または前記メタノール／水タンクとメタノール／水ポンプとの間の配管に連通するように設けられたチャンバ内に取り付けたことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

20

**【請求項 3】**

前記チャンバには放熱フィンを設けたことを特徴とする請求項 2 に記載の直接改質型燃料電池システム。

30

**【請求項 4】**

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、

前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、

前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、

メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、

前記メタノールセンサは、前記メタノール／水タンク内における通常運転時にメタノール／水溶液に水没しない気体位置に設置し、

前記制御回路は、前記メタノールセンサによるメタノール濃度測定時に前記メタノール／水ポンプを停止させ、前記メタノール／水タンク内のメタノール／水溶液が前記メタノールセンサを水没させる液位まで上昇させてからメタノール濃度を測定することを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

40

**【請求項 5】**

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

50

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、  
前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、  
前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、  
通常運転時の前記メタノール／水溶液の循環経路とは別に、より容積の大きいバイパス経路及び前記通中運転時の循環経路とバイパス経路との経路切替手段と、  
メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、  
前記メタノールセンサは、前記メタノール／水タンク内における通常運転時にメタノール／水溶液に水没する位置に設置し、  
前記制御回路は、前記メタノールセンサによるメタノール濃度測定時に、前記経路切替手段によって前記通常運転時の循環経路からバイパス経路に切替えてメタノール／水溶液をバイパス経路に流すことによって前記メタノール／水タンク内の液位を下げ、前記メタノールセンサを気体に接触させ、その後、前記経路切替手段によって前記バイパス経路から通常運転時の循環経路に戻してメタノール／水溶液を循環させ、前記メタノールセンサを水没させた状態に戻してからメタノール濃度を測定することを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

10

**【請求項 6】**

直接改質型燃料電池と、  
この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、  
燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、  
前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、  
前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、  
メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、  
前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの運転時の振動が伝達される配管内に設置したことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

20

30

**【請求項 7】**

直接改質型燃料電池と、  
この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、  
燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、  
前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、  
前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、  
メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、  
前記メタノールセンサは、その設置場所において前記メタノール／水溶液の流れ方向に平行する姿勢で設置したことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

40

**【請求項 8】**

前記メタノールセンサに、メッシュまたは多孔質のフィルタを被せたことを特徴とする請求項 7 に記載の直接改質型燃料電池システム。

**【請求項 9】**

前記メタノールセンサと共にメタノール／水溶液の温度を計測するための温度センサを備え、  
前記制御回路は、前記メタノールセンサに検出する信号に基づくメタノール濃度演算において、前記温度センサの検出する温度信号を用いて補正する温度補償演算機能を有してい

50

ることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の直接改質型燃料電池システム。

【請求項１０】

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、

前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、

前記燃料電池の温度を測定する温度センサと、

前記燃料電池の電流、電圧を測定する電流・電圧測定手段と、

前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、

メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、

前記制御回路は、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件に対応した効率マップデータを保持し、前記温度センサの測定する温度と前記電流・電圧測定手段の測定する電流・電圧に基づき、前記効率マップデータを参照してメタノール消費量を推定し、これに見合うメタノール補充量を算定して補充する制御を行うことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

10

【請求項１１】

直接改質型燃料電池と、

この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、

燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、

前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、

前記燃料電池の温度を測定する温度センサと、

前記燃料電池の電流、電圧を測定する電流・電圧測定手段と、

前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、

メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、

前記制御回路は、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件、およびあらかじめ登録されている所定のパラメータを用いてメタノールの消費量を算定し、これに見合う量のメタノールを補充する制御を行うことを特徴とする直接改質型燃料電池システム。

20

30

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、直接改質型燃料電池システムに関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、水とエタノールとの溶液におけるエタノール濃度を測定する技術として、特許第２、６５４、６４８号公報に記載された粘度測定装置が知られている。この従来の技術は、試料液体に接する水晶振動子と、その水晶振動子の等価回路の抵抗成分を試料液体の粘度の指標とする粘度測定手段を備え、水晶振動子の共振周波数周辺の周波数においてインピーダンス測定を行い、得られたインピーダンスから粘度を求める技術である。

40

【０００３】

この粘度測定装置を燃料濃度測定装置として採用した直接改質型燃料電池システムは、図１８に示すような構成となる。この考えられる燃料電池システムは、燃料電池１、この燃料電池１の空気極１１に空気を供給するエアポンプ２、燃料としてのメタノール水溶液を貯溜するメタノール／水タンク３、メタノール／水タンク３から燃料のメタノール水溶液を燃料電池１の燃料極１２に供給するメタノール／水ポンプ４から構成されている。そし

50

て、燃料中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサ５がメタノール／水タンク３内の液層に浸るように配設されている。なお、燃料電池１における１３は固体高分子電解質膜である。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、このような直接改質型燃料電池システムの場合、燃料のエタノール濃度測定しようとした場合、次のような技術的課題がある。

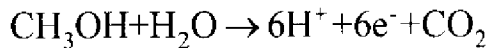
【０００５】

(１) メタノールセンサ５への泡の付着の問題。

【０００６】

燃料電池の発電によってアノード極（燃料極１２）では、

【化１】



という反応が起こるため、メタノール／水タンク３には二酸化炭素 $\text{CO}_2$ の混じった溶液が常に戻ってくる。このため、メタノール／水タンク３中のメタノールセンサ５には二酸化炭素の泡が付着しやすい。また、燃料電池１の反応温度が比較的高いため、水溶液が気化しやすく、メタノールや水の蒸気の泡も付着しやすい。そのため、メタノールセンサ５の検出精度が低下する。

【０００７】

(２) メタノールセンサへゴミの付着の問題。

【０００８】

メタノール／水タンク３にはメタノール／水溶液が滞留し、流れが少ないためにメタノールセンサ５に不純物が付着しやすい。そのため、メタノールセンサ５の検出精度が低下する。

【０００９】

このような問題点から、また従来の粘度測定装置の特性から、

(１) 測定する液体温度によって同じ濃度でも発振周波数が変わるが、これを十分に補償する必要がある、

(２) 水晶振動子の部分にゴミが付着すると測定ができなくなるので、これに対応する必要がある、

(３) 燃料電池の発電反応により燃料であるメタノール水溶液に泡が発生するので、気泡の影響を受けないようにする必要がある、

(４) メタノール水溶液の温度上昇により水晶振動子の検出特性が悪くなるため適温まで下げる必要がある、

といった技術的課題があった。

【００１０】

本発明は、このような従来の技術的課題に鑑みてなされたもので、溶液温度対策、溶液の泡対策に工夫を凝らすことにより精度良くメタノール濃度を計測できるようにした直接改質型燃料電池システムを提供することを目的とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

請求項１の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの出口と

10

20

30

40

50

燃料電池の燃料入口との間の配管内、または前記メタノール／水タンクとメタノール／水ポンプとの間の配管内に取り付けたことを特徴とするものである。

【0012】

請求項2の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの出口と燃料電池の燃料入口との間の配管に連通するように設けられたチャンパ内に、または前記メタノール／水タンクとメタノール／水ポンプとの間の配管に連通するように設けられたチャンパ内に取り付けたことを特徴とするものである。

10

【0013】

請求項3の発明は、請求項2の直接改質型燃料電池システムにおいて、前記チャンパには放熱フィンを設けたことを特徴とするものである。

【0014】

請求項4の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、前記メタノール／水タンク内における通常運転時にメタノール／水溶液に水没しない気体位置に設置し、前記制御回路は、前記メタノールセンサによるメタノール濃度測定時に前記メタノール／水ポンプを停止させ、前記メタノール／水タンク内のメタノール／水溶液が前記メタノールセンサを水没させる液位まで上昇させてからメタノール濃度を測定することを特徴とするものである。

20

【0015】

請求項5の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、通常運転時の前記メタノール／水溶液の循環経路とは別に、より容積の大きいバイパス経路及び前記通中運転時の循環経路とバイパス経路との経路切替手段と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、前記メタノール／水タンク内における通常運転時にメタノール／水溶液に水没する位置に設置し、前記制御回路は、前記メタノールセンサによるメタノール濃度測定時に、前記経路切替手段によって前記通常運転時の循環経路からバイパス経路に切替えてメタノール／水溶液をバイパス経路に流すことによって前記メタノール／水タンク内の液位を下げ前記メタノールセンサを気体に接触させ、その後、前記経路切替手段によって前記バイパス経路から通常運転時の循環経路に戻してメタノール／水溶液を循環させ、前記メタノールセンサを水没させた状態に戻してからメタノール濃度を測定することを特徴とするものである。

30

40

【0016】

請求項6の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料

50

電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、前記メタノール／水ポンプの運転時の振動が伝達される配管内に設置したことを特徴とするものである。

【0017】

請求項7の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記メタノールセンサは、その設置場所において前記メタノール／水溶液の流れ方向に平行する姿勢で設置したことを特徴とするものである。

10

【0018】

請求項8の発明は、請求項7の直接改質型燃料電池システムにおいて、前記メタノールセンサに、メッシュまたは多孔質のフィルタを被せたことを特徴とするものである。

【0019】

請求項1～8の発明の直接改質型燃料電池システムでは、メタノールセンサをメタノール／水溶液の循環経路上で二酸化炭素ガスの存在量が比較的少ない場所に設置することにより、メタノールセンサをメタノール／水溶液の流れと平行に置くことにより、さらにはメタノールセンサにフィルターを設けることにより、メタノールセンサの表面に二酸化炭素の泡や不純物が付着するのを抑制し、精度良くメタノール濃度を検出する。

20

【0020】

請求項9の発明は、請求項1～8の直接改質型燃料電池システムにおいて、前記メタノールセンサと共にメタノール／水溶液の温度を計測するための温度センサを備え、前記制御回路は、前記メタノールセンサに検出する信号に基づくメタノール濃度演算において、前記温度センサの検出する温度信号を用いて補正する温度補償演算機能を有していることを特徴とするものであり、メタノール濃度はメタノール／水溶液の温度条件により異なるので、例えば、水晶振動子式あるいは超音波式のセンサのように溶液粘度からメタノール濃度を算定するメタノールセンサにあっては温度条件によりメタノール濃度が影響されるのを補償することにより、正確にメタノール濃度を測定する。

30

【0021】

請求項10の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池の温度を測定する温度センサと、前記燃料電池の電流、電圧を測定する電流・電圧測定手段と、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記制御回路は、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件に対応した効率マップデータを保持し、前記温度センサの測定する温度と前記電流・電圧測定手段の測定する電流・電圧に基づき、前記効率マップデータを参照してメタノール消費量を推定し、これに見合うメタノール補充量を算定して補充する制御を行うことを特徴とするものである。

40

【0022】

請求項10の発明の直接改質型燃料電池システムでは、制御回路が、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件に対応した効率マップデータを保持し、温度センサの測定する温度と電流・電圧測定手段の測定する電流・電圧に基づき、効率マップデータを参照してメタノール消費量を推定し、これに見合うメタノール補充量を算定して補充する制御を行うことにより、正確にメタノール濃度を基準範囲に維持する。

50

## 【0023】

請求項11の発明の直接改質型燃料電池システムは、直接改質型燃料電池と、この燃料電池の空気極に空気を供給するエアポンプと、燃料としてのメタノールと水が混合しているメタノール／水溶液を貯溜するメタノール／水タンクと、前記メタノール／水タンクからメタノール／水溶液を前記燃料電池の燃料極に供給するメタノール／水ポンプと、前記燃料電池の温度を測定する温度センサと、前記燃料電池の電流、電圧を測定する電流・電圧測定手段と、前記燃料電池を循環するメタノール／水溶液のメタノール濃度が基準範囲内に収まるようにメタノールを補充する制御回路と、メタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサとを備え、前記制御回路は、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件、およびあらかじめ登録されている所定のパラメータを用いてメタノールの消費量を算定し、これに見合う量のメタノールを補充する制御を行うことを特徴とするものである。

10

## 【0024】

請求項11の発明の直接改質型燃料電池システムでは、制御回路が、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件、およびあらかじめ登録されている所定のパラメータを用いてメタノールの消費量を算定し、これに見合う量のメタノールを補充する制御をすることにより、正確にメタノール濃度を基準範囲に維持する。

## 【0025】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳説する。図1は本発明の第1の実施の形態の直接改質型燃料電池システムを示している。本実施の形態の燃料電池システムは固体高分子型燃料電池1と、この燃料電池1の空気極に空気を供給するエアポンプ2、燃料としてのメタノールと水の溶液を貯溜するメタノール／水タンク3、メタノール／水タンク3から燃料のメタノール水溶液を燃料電池1の燃料極に供給するメタノール／水ポンプ4から構成されている。そして固体高分子型燃料電池1は、空気極11、燃料極12、電解質膜として固体高分子膜13から成る。

20

## 【0026】

そして、燃料中のメタノール濃度を監視するためのメタノールセンサ5が、メタノール／水ポンプ4の出口と燃料電池1の燃料入口との間の配管7内に取り付けられている。

## 【0027】

燃料電池1の実運転中、原燃料であるメタノールは消費され、二酸化炭素14が発生する。その二酸化炭素14は燃料電池1からメタノール／水タンク3に回収され、タンク3から排気筒6によって大気に放出される。一方、燃料電池反応により水が生成されるので、実運転中にメタノール／水溶液中の水は増加の一途をたどることになる。効果的に燃料電池反応を維持するためにはこのメタノール／水溶液中のメタノール濃度を4%程度に維持する必要がある、メタノール濃度が低下すればメタノールタンク（図示せず）からメタノール／水タンク3に100%濃度のメタノールを所定量供給してメタノール濃度を4%程度に維持する制御をする。このために、燃料電池1の燃料極12に供給される燃料液であるメタノール／水溶液中のメタノール濃度を監視する必要がある、メタノールセンサ5によりメタノール濃度を監視するのである。

30

40

## 【0028】

このようにして、第1の実施の形態の直接改質型燃料電池システムでは、メタノール濃度を監視するメタノールセンサ5をメタノール／水ポンプ4の出口と燃料電池1の燃料入口との間の配管7内に取り付けただことにより、次のような技術的利点がある。

## 【0029】

(1) 燃料循環経路上でメタノール／水溶液の圧力が高く、泡14の発生が少ない場所にメタノールセンサ5を設置したことにより、泡14の影響を受けることが少なくなり、精度の良いメタノール濃度測定ができる。

## 【0030】

(2) また、燃料電池1の燃料極12の入口近くという燃料電池反応場所の直前にメタノ

50



ールセンサ 5 を置くことによって、メタノール水溶液温度と水溶液濃度を従来より正確に管理できる。

#### 【0031】

次に、本発明の第 2 の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図 2 を用いて説明する。第 2 の実施の形態の燃料電池システムでは、メタノール／水タンク 3 とメタノール／水ポンプ 4 との間の配管 8 と連通するチャンバ 9 を設け、このチャンバ 9 の中にメタノールセンサ 5 を設けたことを特徴とする。このチャンバ 8 には必要に応じ、放熱フィン 10 を形成してもよい。なお、その他の構成要素は第 1 の実施の形態と共通する要素に同一の符号を付して示してある。

#### 【0032】

この配管 8 に連通するチャンバ 9 内はメタノール水溶液中の二酸化炭素の泡 14 の影響を受けにくい場所であり、泡 14 の混ざった燃料水溶液から隔離した状態でメタノール濃度を測定することができる。また、放熱フィン 10 を設けてチャンバ 9 内を冷却するようにすれば、水溶液の温度を下げることで泡 14 の発生を抑えることができ、泡 14 の影響をいっそう回避することができる。

#### 【0033】

なお、チャンバ 9 は第 1 の実施の形態と同様に配管 7 に連通するように設けることもでき、さらにはフィン 10 を設けることもできる。これによっても第 2 の実施の形態と同様の技術的利点が得られる。

#### 【0034】

次に、本発明の第 3 の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図 3 を用いて説明する。第 3 の実施の形態の特徴は、図 1 に示した第 1 の実施の形態と同様に配管 7 上にメタノールセンサ 5 A を設け、同時に、図 2 に示した第 2 の実施の形態と同様に配管 8 に連通するチャンバ 9 にもメタノールセンサ 5 B を設けたことを特徴とする。

#### 【0035】

この第 3 の実施の形態の構成にすれば、2 つのメタノールセンサ 5 A、5 B によりメタノール濃度を測定することによって測定データの冗長性がとれる利点があり、また、システム起動時に燃料電池 1 に近い場所、したがって燃料電池 1 に実際に供給されるメタノール／水溶液のメタノール濃度が測定できるメタノールセンサ 5 A による濃度測定値を利用し、定格出力時には、メタノール濃度検出に適した温度での測定が可能なチャンバ 9 内のメタノールセンサ 5 B による濃度測定値を利用する切替ができる。

#### 【0036】

次に、本発明の第 4 の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図 4 を用いて説明する。第 4 の実施の形態の燃料電池システムは、制御機能に特徴を有している。図 1 ～図 3 に示した第 1 ～第 3 の各実施の形態の直接改質型燃料電池システムでは、燃料電池 1 の実発電反応により燃料極 12 において二酸化炭素が発生し、これが燃料水溶液中に泡 14 になって混入し、燃料電池 1 からメタノール／水タンク 3 へ運ばれる。メタノール／水タンク 3 内では気液分離により二酸化炭素の泡 14 の大部分は排気筒 6 から大気中へ放出される。しかしながら、二酸化炭素の微細な泡 14 は溶液中に混在し、メタノール／水溶液と共に循環する。このため、第 1 ～第 3 の各実施の形態の燃料電池システムでは、メタノール／水溶液の循環経路上で泡 14 の存在率の少ない場所である配管 7 や配管 8 内、あるいはそれらの配管に連通するように設けられたチャンバ 9 内にメタノールセンサ 5 を設置することにより泡 14 の影響を避けるように配慮した。

#### 【0037】

しかしながら、なお微細な泡は水溶液中に混在したまま燃料循環経路を循環し、メタノールセンサ 5 に少しずつ付着していくことが避けられない。

#### 【0038】

そこで、本実施の形態の燃料電池システムでは、制御回路 20 の制御によりメタノール濃度測定時にはエアポンプ 2、メタノール／水ポンプ 4 のような補器の少なくとも 1 つを停止させてメタノール／水タンク 3 の泡 14 の発生を抑えた状態にしてメタノール濃度を測

10

20

30

40

50

定するようにしている。

【0039】

制御回路20は、エアポンプ2、メタノール／水ポンプ4のオン／オフ、回転速度制御を行う駆動回路21、出力制御回路22そしてこれらのプログラム制御を行うCPU23を備えている。

【0040】

また、本実施の形態では、メタノール濃度測定のために、メタノール／水ポンプ4から燃料電池1の燃料入口に至る配管7に連通するようにチャンバ9を設け、このチャンバ9内に濃度センサ31と共に温度センサ32を備えたメタノール濃度測定装置30を設置している。

10

【0041】

次に、本実施の形態の直接改質型燃料電池システムにおけるメタノール濃度測定制御について、図5のフローチャートを用いて説明する。

【0042】

ステップS1：濃度を計測するときは、エアポンプ2、メタノールポンプ4、発電量など補器のうち少なくとも1つ（ここではエアポンプ2）を停止制御し、発電反応を抑制することによって二酸化炭素の発生を抑え、結果的にメタノール／水タンク3の泡の発生を抑えた状態とする。

【0043】

ステップS2：配管7に連通するチャンバ9内の設置されたメタノールセンサ5と温度センサ25からメタノール濃度を計算する。

20

【0044】

ステップS3：メタノール濃度の計算結果があらかじめ設定した基準範囲の中に入っている場合はメタノール濃度検出を正と判断し、ステップS5へ移行する。不可であれば、ステップS4へ移行する。

【0045】

ステップS4：センサ5、25に対して泡が付着している可能性があるため、メタノール／水ポンプ3の動作量を変更し、泡を取り除く。この制御の後、再度ステップ2へ戻り、メタノール濃度を測定する。

【0046】

ステップS5：メタノール濃度測定を終了し、発電システムの補器を通常の運転状態に復帰させる。

30

【0047】

このようにして、第4の実施の形態の直接改質型燃料電池システムでは、運転中にはメタノール濃度センサ類に泡が付着しやすいので、燃料電池の運転を停止し、あるいは泡の発生が抑制できるモードにしてからメタノール濃度、温度を測定し、その結果からメタノール濃度を算定することにより、精度の良いメタノール濃度の測定ができる。

【0048】

この第4の実施の形態の燃料電池システムにおいて採用したメタノール濃度測定装置30は図6に示す構成であり、水晶振動子のような濃度センサ31と一般的な温度感知素子で構成される温度センサ32とをチャンバ9の隔壁9Aに固定部材33によって固定し、チャンバ9外部において濃度センサ31に振動電圧を印加し、共振信号を取り出し、また温度センサ32に電流を供給し、温度感知信号を取り出すインタフェース34から構成されている。

40

【0049】

従来例とした特許第2,654,648号公報では、粘度測定装置の温度補償については何ら記載がない。しかしながら、(1)温度環境により濃度センサ31に用いられている水晶振動子の発振周波数は変化するため、実使用においては温度補償が必要であり、(2)濃度センサ31の温度補償を行うためには、濃度センサ31の周囲温度を測定する必要性から温度センサ32を濃度センサ31のごく近傍に設置する必要がある。

50

## 【0050】

この技術的な必要性を考慮し、本実施の形態の燃料電池システムでは、メタノール濃度測定のために、固定部材33によって濃度センサ31を温度センサ32と一体化し、さらに、これらのセンサ群に対する制御用インタフェース34も固定部材33によって一体化したメタノール濃度測定装置30を採用したのである。

## 【0051】

制御用インタフェース34は、温度センサ32の温度検出信号を濃度センサ31の共振周波数信号と共に制御回路20に送信する。制御回路20には、温度-補償値対応テーブルを保持させてあり、CPU23はこのテーブルのデータを参照し、濃度センサ31の共振周波数を補正して本来の共振周波数を求め、それに対応したメタノール濃度を算定し、循環するメタノール/水のメタノール/水溶液中のメタノール濃度を4%前後に維持する制御を行う。

10

## 【0052】

なお、図6に示した構成のメタノール濃度測定装置30は、第1～第3の実施の形態におけるメタノールセンサ5に代えて採用することができ、また以降の各実施の形態においても採用することができる。

## 【0053】

また、第1～第4の各実施の形態の燃料電池システムにおいて使用するメタノールセンサ5、あるいはメタノール濃度測定装置30における濃度センサ31に付着する泡を抑制する対策として、数百nmオーダーの表面粗さを研磨して数十nmオーダーにした。また、センサ表面に親水性材料をコーティングする方法もある。

20

## 【0054】

後者のコーティング材料には、例えば、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン、ジルコニア、アルミナまたはそれらの複数種の組合せを使用する。表1は採用できるコーティング材料とコーティング方法、表面状態を示している。

## 【0055】

## 【表1】

商品名	メーカー	ベース溶液種類	特徴
フレッセラ	松下電工	シリカ、酸化チタン系	ディップ法、クリア
ヒートレスガラス	日興サイエンス	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	ディップ法、クリア
SAG/S-100	ダイソー	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	ディップ法、クリア
セラスタツ	パーカー加工	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	スプレー法、有色・クリア
AE-800	放電精密	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	スプレー法、有色・クリア
スーパーコート・H	ファインケミカルジャパン	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	耐熱コート、スプレー缶、クリア
東熱ポリシラザン	東熱	シリカ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )系	各種機能被膜、クリア
セラミックコーティング	日板研究所	シリカ、ジルコニア系	耐熱塗料、黒白、光沢無
セラミックコーティング	槌屋	シリカ、ジルコニア	ディップ、耐食コート、クリア
アトロン	日本曹達	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	表面保護、防錆防食被膜、クリア
スミセラム	朝日化学工業	シリカアルミナ系	800°Cに耐える耐熱塗料、黒
ブレセラミックコーティング	SRIインターナショナル	シリカ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )系	耐熱保護コーティング、クリア
ホーロー	富士琺瑯工業	$\text{SiO}_2 + \alpha$	耐熱カラー
プラズマCVD	ディップソール	$\text{SiO}_x$	パッチ

次に、本発明の第5の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図7を用いて説明する。上述したように、メタノールセンサ5、濃度センサ81の表面に泡やゴミがつくと濃度計測に誤差が生じる。泡の付着を抑制するには、センサ5の表面に泡が付着した場合に一度水溶液中からセンサ5を引き上げるのが効果的である。

#### 【0056】

そこで、第5の実施の形態の燃料電池システムでは、メタノールセンサ5（あるいはメタノール濃度測定装置80）をメタノール／水タンク8内において、通常運転時には気体となる高さ位置に設置している。そして、制御回路20によりメタノール／水ポンプ4の運転を制御し、同図（a）に示す燃料電池運転時にはポンプ4を運転し、メタノールセンサ5をメタノール／水タンク8内で気体部分に位置させておき、メタノール濃度検出時だけ、同図（b）に示すようにメタノール／水ポンプ4を停止させることによって大部分のメ

タノール／水メタノール／水溶液をメタノール／水タンク 3 内に回収し、タンク内の液位を高くしてメタノールセンサ 5 を水没させるようにし、メタノール濃度測定時にセンサ表面に泡が付着するのを抑制し、正確にメタノール濃度を測定するようにしている。

【0057】

これにより、通常運転時にはメタノールセンサ 5 が液と接触しないのでその表面に泡が付着するのを抑制し、メタノール濃度測定時にはメタノールセンサ 5 を液に水没させることにより、泡の影響を受けずに精度の高いメタノール濃度測定を可能にする。

【0058】

次に、本発明の第 6 の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図 8 を用いて説明する。第 6 の実施の形態の特徴は、メタノールセンサ 5 に付着している泡を除去するために経路長の違う流路にメタノール／水溶液を一時的に通し、センサ 5 を引き上げる機能を備えた点にある。

【0059】

すなわち、図 8 に示すように、通常運転時の循環流路 40 に対してバイパス流路 41 を設け、制御回路 20 によって通常運転時と濃度計測時とで流路を切替えるようにしているのである。そして、バイパス流路 41 の容積は通常流路 40 の容積よりも大きくすることによって、このバイパス流路 41 にメタノール燃料水溶液が流れるときには、メタノール／水タンク 3 中の溶液の液位が大きく下がり、タンク 3 に設置してあるメタノールセンサ 5 が液から気体側に現れるようにしてある。

【0060】

この第 6 の実施の形態の燃料電池システムでは、図 8 (a) に示すように通常運転時は通常流路 40 に溶液を循環させながら燃料電池発電を行う。この状態では、メタノール／水タンク 3 中のメタノールセンサ 5 は溶液中に水没している。

【0061】

そして、水溶液中のメタノール濃度を測定する際には、まず、図 8 (b) に示すようにバイパス流路 41 に水溶液を流す要に流路を切替えることにより、メタノール／水タンク 3 中の液位を下げメタノールセンサ 5 をいったん溶液中から引き上げて気体に触れさせる。

【0062】

この後、再び同図 (a) に示すようにメタノール水溶液を通常流路 40 に流れるように流路を戻すことによってメタノール／水タンク 3 中の液位を上昇させ、メタノールセンサ 5 を水没させ、この状態でメタノール濃度を測定する。

【0063】

これにより、第 6 の実施の形態の燃料電池システムによれば、メタノールセンサ 5 の水没状態でその表面に付着していた泡が溶液中から引き上げられ、気体と接することによって泡がいったん除去され、その後再度水没させてメタノール濃度を測定する手順がとれ、泡の影響を少なくしてメタノール濃度を測定できるようになり、精度の高い濃度測定が可能となる。

【0064】

また本実施の形態の場合、通常運転時には使用されておらず、したがって発電反応熱により温められていないバイパス流路 41 にメタノール／水メタノール／水溶液を流すことによって、このバイパス流路 41 が冷却経路をかねることになり、メタノール濃度測定時のメタノール／水メタノール／水溶液の温度を一時的に下げることができ、センサの検出精度を上げることができる。

【0065】

次に、本発明の第 7 の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図 9 を用いて説明する。この実施の形態の燃料電池システムの特徴は、メタノールセンサ 5 の取付位置をメタノール／水ポンプ 4 の吐出口内とし、このメタノール／水ポンプ 4 の吸込口側、吐出口側を配管 7、8 と免震ジョイント 51、52 によって接続した点にある。なお、53 はポンプ 4 のダンパである。

10

20

30

40

50

## 【0066】

メタノール／水ポンプ4はその運転中に振動する。したがって、その吐出口も共に振動するので、吐出口内にメタノールセンサ5を設置しておくことにより、メタノール／水ポンプ4の振動によって表面に付着する泡や不純物をふるい落とすようにして除去することができ、常にクリーンな状態にしておける。

## 【0067】

これにより、第7の実施の形態の燃料電池システムによれば、メタノールセンサ5への泡や不純物の付着を抑制し、精度の高いメタノール濃度の測定を可能にする。

## 【0068】

次に、本発明の第8の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図10を用いて説明する。本実施の形態の特徴は、メタノールセンサ5の設置向きに特徴を有している。図10(a)に示したように、メタノールセンサ5をメタノール／水メタノール／水溶液が流れる配管60において、液流方向61にそのセンシング面が平行になるように設置している。

10

## 【0069】

これにより、同図(b)に示すように液流方向61にセンシング面が直角となる向きに設置する場合よりも泡や不純物の付着を少なくすることができる。

## 【0070】

なお、この実施の形態においては、図11に示すように液流を妨げないメッシュあるいは多孔質のフィルタ68をメタノールセンサ5を取り囲むように設置することができ、これによって、メタノールセンサ5の表面への泡や不純物の付着をいっそう少なくすることができる。

20

## 【0071】

次に、本発明の第9の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図12～図14を用いて説明する。発電反応によりメタノール／水メタノール／水溶液が高温になると、メタノールセンサによるメタノール濃度の測定が困難になる。そこで、図12に示したように、本実施の形態の燃料電池システムは制御回路20において、発電電流量、投入メタノール量、効率マップ、循環溶液量、メタノール系外放出量、溶液温度からメタノール濃度を推定演算する機能を備えたことを特徴とする。

## 【0072】

図12に示す直接改質型燃料電池システムは、第1の実施の形態と同様に、固体高分子型燃料電池1と、この燃料電池1の空気極に空気を供給するエアポンプ2、燃料としてのメタノールと水の溶液を貯溜するメタノール／水タンク3、メタノール／水タンク3から燃料のメタノール水溶液を燃料電池1の燃料極に供給するメタノール／水ポンプ4を備えている。燃料であるメタノールは、メタノール／水タンク3に対してメタノールタンク71からメタノールポンプ72により供給する。73は燃料電池1に接続された気液分離器である。

30

## 【0073】

本実施の形態の燃料電池システムは、駆動機器の制御のために制御回路20を備えている。この制御回路20は、駆動回路21、出力制御回路22、CPU23、効率マップ保持部24を備えていて、メタノール／水メタノール／水溶液のメタノール濃度制御、発電電力の出力制御を実行する。そしてこの制御のために必要な情報として、メタノールセンサ5からメタノール濃度信号、燃料電池1の温度センサ74からセル温度信号、発電電流・電圧信号を入力する構成である。

40

## 【0074】

なお、溶液温度監視のためには、図7に示した構成のメタノール濃度測定装置30を搭載してもよいが、本実施の形態ではメタノール／水タンク3内に設置されたメタノールセンサ5と共に燃料電池1の反応監視のために設置されているセル温度センサ74の温度信号を利用するようにしている。

## 【0075】

50

図 1 3 に示すように、直接改質型燃料電池システムは、例えば、電動アシスト自転車の二次電池充電用に利用する場合、二次電池としてNi-Cd電池を利用しているような場合、二次電池のリフレッシュのために自己放電させてから再充電することがある。制御回路 2 0 はこの二次電池の放電状態を監視し、完全放電になれば燃料電池システムを起動して再充電することになる（自己放電監視モード（i）、低消費モード（ii））。そして、電動アシスト自転車の実走行時には運転モード（iii）に移行し、二次電池の充電状態に応じて制御回路 2 0 が燃料電池システムの発電制御を行う。

#### 【0076】

この運転モード（iii）では、燃料電池システムが発電反応を起こすので、運転状態に応じてメタノール/水メタノール/水溶液は温度上昇する。このため、超音波センサや水晶振動子式の汎用のメタノールセンサ 5 では、許容温度以上になり、メタノール濃度測定が困難になることがある。

#### 【0077】

そこで、本実施の形態の燃料電池システムでは、制御回路 2 0 が図 1 4 のフローチャートに示すように、メタノール/水メタノール/水溶液の温度監視を行い（ステップ S 1 1）、濃度測定が可能な温度範囲であればメタノールセンサ 5 によって濃度測定を行い、測定したメタノール濃度に応じてメタノールの供給量を算定し、所要量をメタノール/水タンク 8 にメタノールタンク 7 1 から供給する制御をする（ステップ S 1 2）。

#### 【0078】

他方、ステップ S 1 1 の温度監視において、温度がメタノールセンサ 5 の濃度測定に適さない温度にまで上昇していれば、制御回路 2 0 は発電量、メタノール投入量などからメタノール濃度の推定演算を行い（ステップ S 1 3）、その濃度推定値に基づいてメタノール供給量を制御する（ステップ S 1 4）。

#### 【0079】

このメタノール濃度の推定演算処理は、発電電流量、投入メタノール量、効率マップ、循環溶液量、系外放出量、溶液温度からメタノール濃度を推定するものであり、図 1 6 のフローチャートによる。

#### 【0080】

（1）システム起動時の低温度状態時にメタノール濃度を測定し、基準値として記憶する（ステップ S 2 1）。

#### 【0081】

（2）温度条件が濃度測定可能なものが判断する（ステップ S 2 2）。

#### 【0082】

（3）例えば、二次電池自己放電監視時のように、濃度測定が可能な状況では、メタノール/水溶液濃度を測定し、基準値を更新する（ステップ S 2 2、S 2 3）。

#### 【0083】

（4）燃料電池 1 の電圧・電流、セル温度を測定し、あらかじめ登録されている図 1 5 に示すような電圧・電流・温度の効率マップ 2 4 から消費したメタノール量を推定する（ステップ S 2 4）。

#### 【0084】

この推定演算の理論は、次の通りである。

#### 【0085】

a. メタノール 1 ml 当たりの発熱量は、 $18.2 \text{ [kJ/ml]}$ 。

#### 【0086】

b. 燃料電池電圧 \* 電流 \* 運転時間 = 発電エネルギー [J]。

#### 【0087】

c. これに効率を掛ければ、メタノール消費量が求まる。

#### 【0088】

#### 【数 1】

発電エネルギー / 効率 / 単位発熱量 ( $18.2$ ) = メタノール消費量

10

20

30

40

50

(5) 温度条件が厳しい場合、あらかじめ登録してある外気温度－蒸発量マップからメタノール系外放出量を求め、残存メタノール量を補正する(ステップS25)。

【0089】

(6) (8) で測定し、基準値としたメタノール濃度または(5) で求めたメタノール消費量分から、メタノールの必要補充量を算定する(ステップS26)。

【0090】

(7) (6) で算定した必要補充量だけ、メタノールタンク71からメタノール／水タンク8へメタノールを追加投入する(ステップS27)。

【0091】

なお、運転中に系外に放出されるメタノールが微量存在するが、これはマップを多めにしてもよいし、一定量を追加するという単純な補正手法にしてもよい。

【0092】

また、上記のメタノール濃度測定サイクルは、一定周期として、例えば、1分毎、5分毎、10分毎等、系によってあらかじめ設定しておく。

【0093】

これにより、第9の実施の形態の燃料電池システムによれば、発電反応でメタノール／水メタノール／水溶液の温度が上昇し、汎用されているメタノールセンサ5では濃度測定が困難な状態になっても、制御回路20側でメタノール消費量を推定演算し、その消費量分だけ補充する制御をすることによってメタノール／水溶液中のメタノール濃度を適切な値に維持することができる。

【0094】

次に、本発明の第10の実施の形態の直接改質型燃料電池システムについて、図17を用いて説明する。本実施の形態の燃料電池システムの特徴は、第9の実施の形態の燃料電池システムのように効率マップ24を利用せず、数式計算処理によってメタノール濃度を制御する機能を備えた点にある。なお、ハードウェア構成は、第9の実施の形態と同様、図12に示すものである。

【0095】

本実施の形態の燃料電池システムによるメタノール濃度制御は、次のようにして実行する。

【0096】

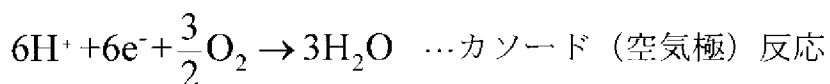
(1) 電流値を連続的に計測し、電流×時間で電流量を計算する(ステップS31)。

【0097】

(2) 電流に変換されたエネルギーを次のようにして計算する(ステップS32)。まず、燃料電池反応は、次のようになる。

【0098】

【化2】



ここで、電子1個の電荷が  $1.60 \times 10^{-19}$  C なので、メタノール1mol当たりの電荷は約  $57.8 \times 10^4$  C と分かっている。そして、電流は単位時間当たりの電荷であるから、電流量を観測すれば電気になったメタノール量は分かる。

【0099】

【数2】

電流量／1mol当たりの電荷＝電気になったメタノールのエネルギー量(A)

(3) 次に、化学反応熱(熱損失)を計算する(ステップS33)。カソード(空気極)とアノード(燃料極)で化学反応が起きるときに発生する反応熱、すなわちエントロピーの損失(B)は既知であり、あらかじめ制御回路20に登録してある。

10

20

30

40

50



【0100】

(4) 次に、燃料電池電圧から効率を計算する(ステップS34)。理論単セル電圧は1.2Vと既知であるため、燃料電池電圧から単セル電圧を計算することによって、電圧の損失を求めることができる。

【0101】

【数3】

(1.2 - 観測した単セル電圧) / 1.2 = 電圧の損失 (C)

(5) 次に、燃料電池反応でメタノールが発生したエネルギー量を計算する(ステップS35)。

【0102】

【数4】

(A) / (C) + (B) = 使われたエネルギーの量 (D)

(6) 次に、メタノールが発生したエネルギー量から、消費されたメタノール量 (E) を求める。

【0103】

【数5】

(D) / メタノールの熱量 18.2 kJ / ml = 消費メタノール量 (E)

こうして、燃料電池1の発生する電流、電圧を継続的に監視し、メタノール消費量を換算し、この消費量に見合った分だけメタノールタンク71からメタノールポンプ72によりメタノールをメタノール/水タンク8へ補充する。

【0104】

なお、メタノールセンサ5は起動時にメタノール濃度を測定し、それが基準範囲内に入っていなければメタノールを必要量だけ補充するために利用する。

【0105】

この実施の形態の燃料電池システムによれば、メタノールセンサ5による濃度測定を最小限に抑えながら、メタノール/水メタノール/水溶液中のメタノール濃度を基準内に維持するように制御することができる。

【0106】

なお、本発明の各実施の形態において、メタノールセンサ5、メタノール濃度測定装置30における濃度センサ32には、水晶発振式に代えて超音波式のものを採用することもできる。

【0107】

【発明の効果】

請求項1～8の発明の直接改質型燃料電池システムによれば、メタノールセンサをメタノール/水溶液の循環経路上で二酸化炭素ガスの存在量が比較的少ない場所に設置することにより、メタノールセンサをメタノール/水溶液の流れと平行に置くことにより、さらにはメタノールセンサにフィルターを設けることにより、メタノールセンサの表面に二酸化炭素の泡や不純物が付着するのを抑制し、精度良くメタノール濃度を検出し、メタノール濃度を制御することができる。

【0108】

請求項9の発明の直接改質型燃料電池システムによれば、メタノール濃度はメタノール/水溶液の温度条件により異なるので、例えば、水晶振動子式あるいは超音波式のセンサのように溶液粘度からメタノール濃度を算定するメタノールセンサにあっては温度条件によりメタノール濃度が影響されるのを補償することにより、正確にメタノール濃度を測定し、メタノール濃度を制御することができる。

【0109】

請求項10の発明の直接改質型燃料電池システムによれば、制御回路が、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件に対応した効率マップデータを保持し、温度センサの測定する温度と電流・電圧測定手段の測定する電流・電圧に基づき、効率マップデータを参照してメタノール消費量を推定し、これに見合うメタノール補充量を算定して補充する制御を行う

10

20

30

40

50

ので、正確にメタノール濃度を基準範囲に維持することができる。

【0110】

請求項11の発明の直接改質型燃料電池システムによれば、制御回路が、燃料電池の発生電流・電圧及び温度条件、およびあらかじめ登録されている所定のパラメータを用いてメタノールの消費量を算定し、これに見合う量のメタノールを補充する制御をするので、正確にメタノール濃度を基準範囲に維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態のブロック図。

【図2】本発明の第2の実施の形態のブロック図。

【図3】本発明の第3の実施の形態のブロック図。

【図4】本発明の第4の実施の形態のブロック図。

【図5】第4の実施の形態によるメタノール濃度測定処理のフローチャート。

【図6】第4の実施の形態で使用するメタノール濃度測定装置のブロック図。

【図7】本発明の第5の実施の形態のブロック図。

【図8】本発明の第6の実施の形態のブロック図。

【図9】本発明の第7の実施の形態のブロック図。

【図10】本発明の第8の実施の形態において、メタノールセンサの設置状態を示す断面図。

【図11】第8の実施の形態において、メタノールセンサにフィルタを被せた変形例を示す断面図。

【図12】本発明の第9の実施の形態のブロック図。

【図13】第9の実施の形態における燃料電池の運転モードの説明図。

【図14】第9の実施の形態によるメタノール濃度測定処理のフローチャート。

【図15】第9の実施の形態において制御回路が用いる効率マップの説明図。

【図16】第9の実施の形態によるメタノール濃度測定処理において、メタノール濃度の推定演算処理のフローチャート。

【図17】本発明の第10の実施の形態によるメタノール濃度測定処理のフローチャート。

【図18】提案されている直接改質型燃料電池システムのブロック図。

【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 エアポンプ
- 3 メタノール／水溶液タンク
- 4 メタノール／水ポンプ
- 5、5A、5B メタノールセンサ
- 6 排気筒
- 7 配管
- 8 配管
- 9 チャンバ
- 10 フィン
- 11 空気極
- 12 燃料極
- 13 固体高分子電解質膜
- 14 泡（二酸化炭素）
- 20 制御回路
- 21 駆動回路
- 22 出力制御回路
- 23 CPU
- 24 効率マップ
- 30 メタノール濃度測定装置

10

20

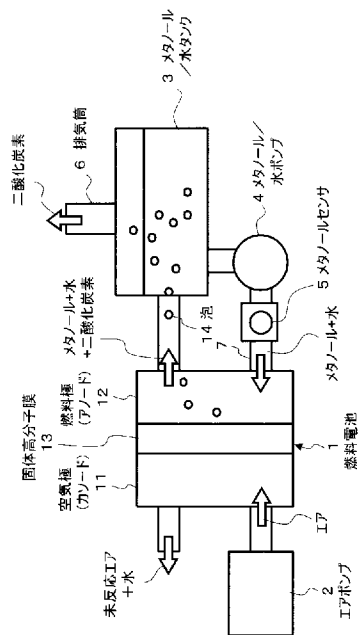
30

40

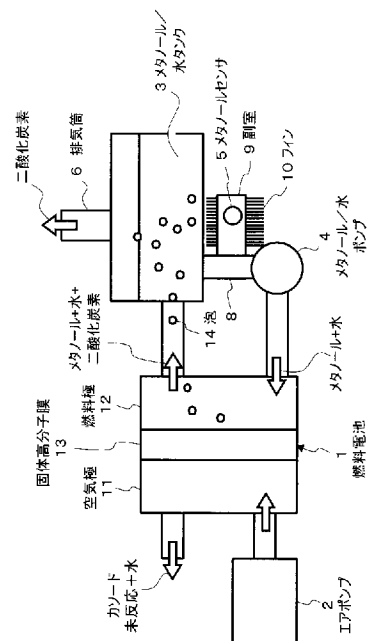
50

- |     |          |
|-----|----------|
| 3 1 | 濃度 センサ   |
| 3 2 | 温度 センサ   |
| 3 3 | 固定 部材    |
| 3 4 | インタフェース  |
| 4 0 | 通常循環経路   |
| 4 1 | バイパス流路   |
| 5 1 | 免震シヨイント  |
| 5 2 | 免震シヨイント  |
| 6 3 | フィルタ     |
| 7 1 | メタノールタンク |
| 7 2 | メタノールポンプ |
| 7 3 | 気液分離器    |

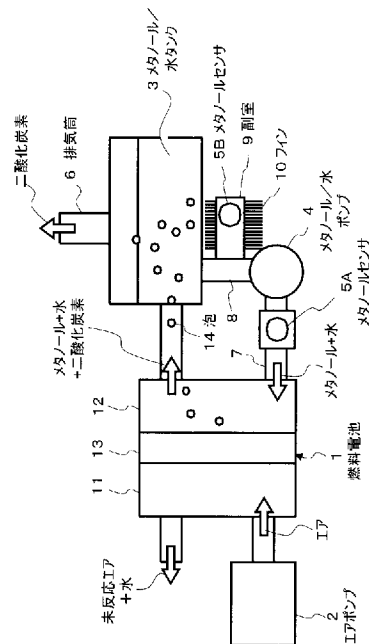
【 図 1 】



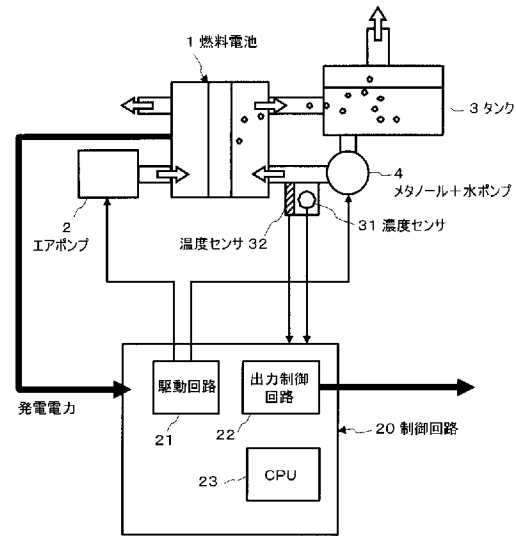
【圖 2】



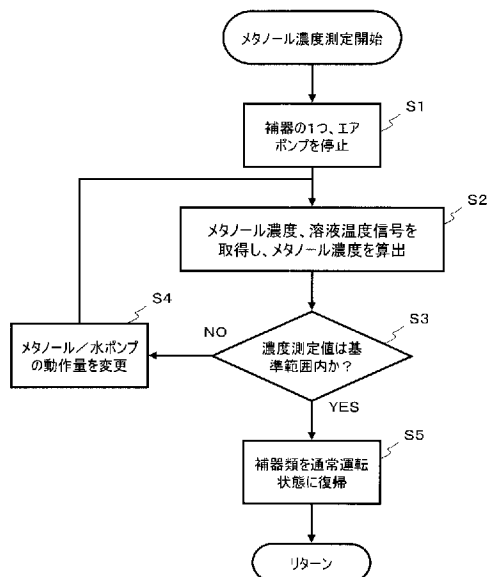
【図 3】



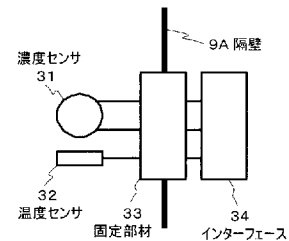
【図 4】



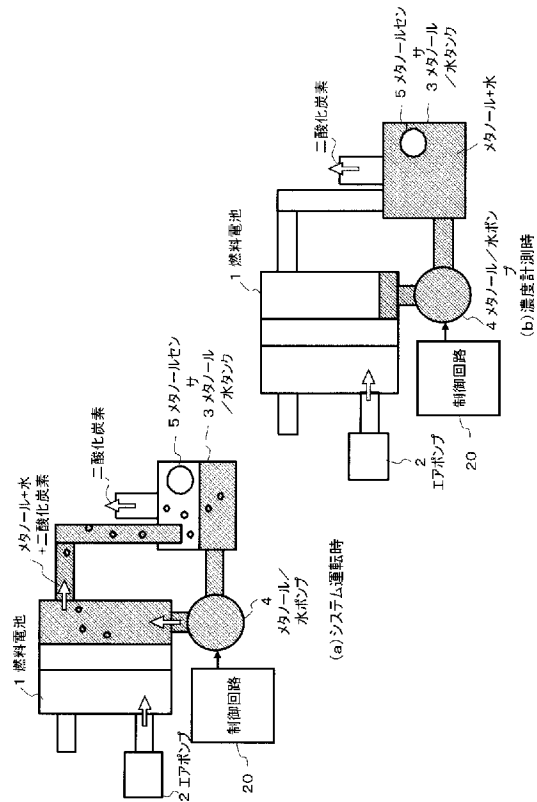
【図 5】



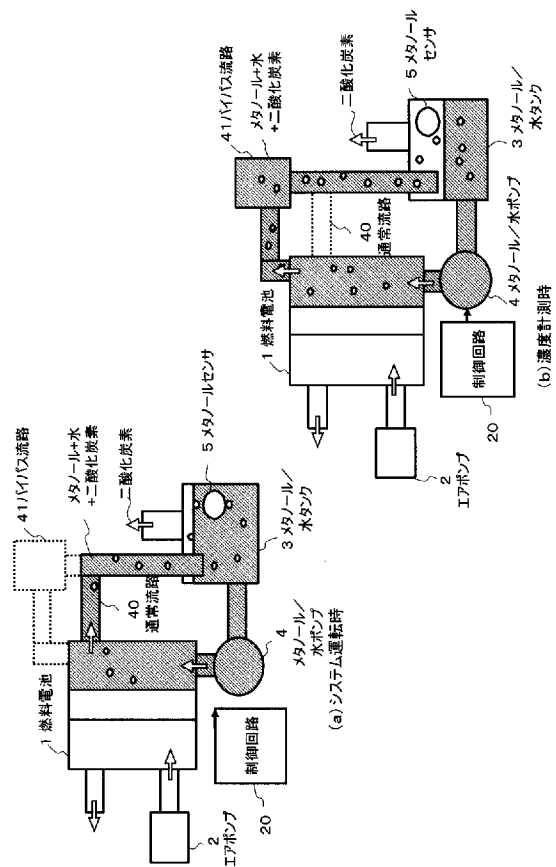
【図 6】



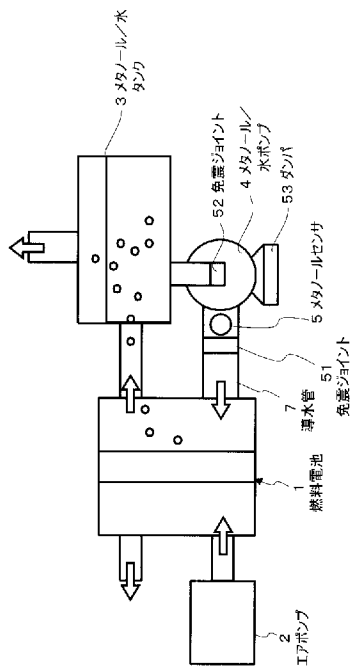
【図 7】



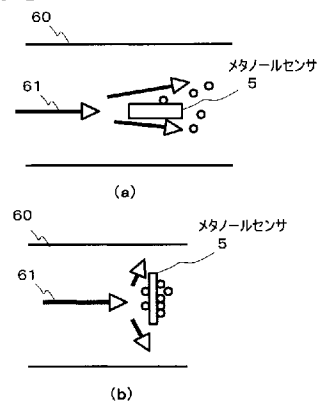
【図 8】



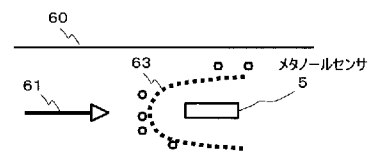
【図 9】



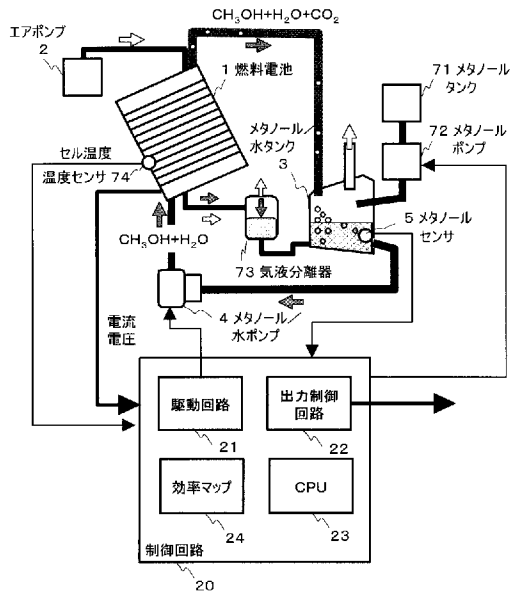
【図 10】



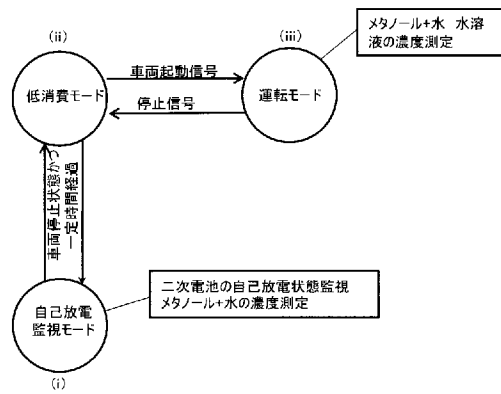
【図 11】



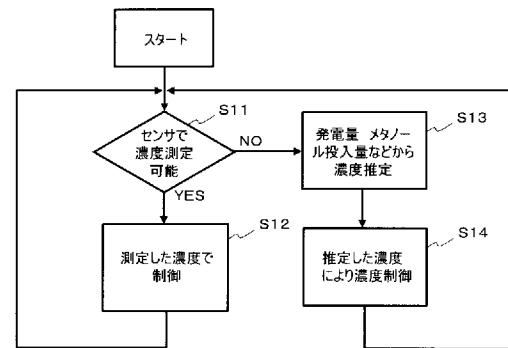
【図 12】



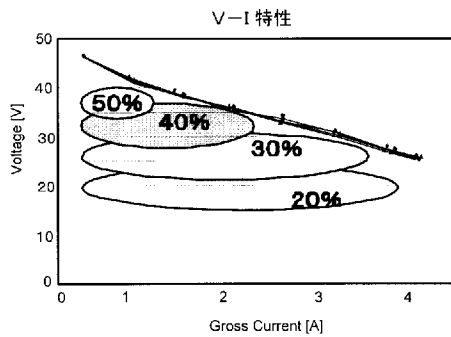
【図 13】



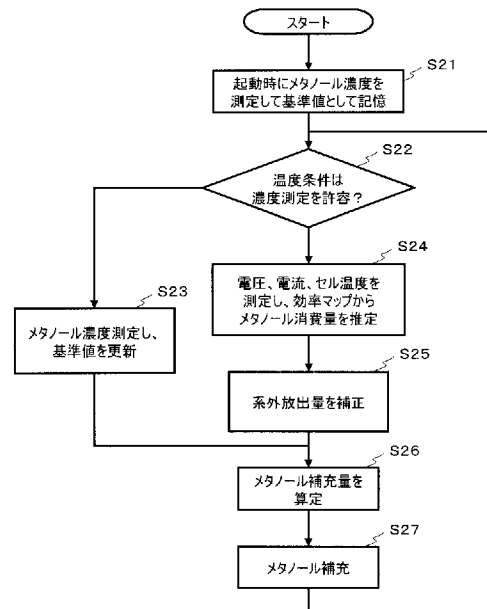
【図 14】



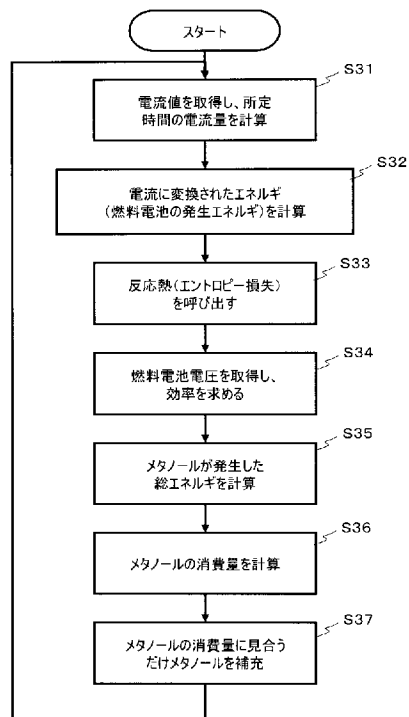
【図 15】



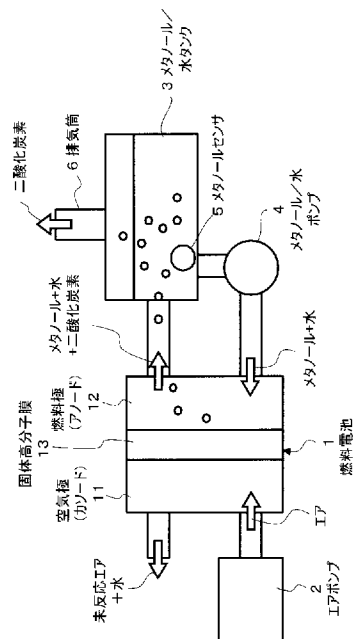
【図 16】



【図 17】



【図 18】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100101247

弁理士 高橋 俊一

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 村松 恭行

静岡県磐田市新貝 2 5 0 0 番地 ヤマハ発動機株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA08 CX05

5H027 AA08 KK31 KK44 KK54 KK56 MM08



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-095376

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

---

(51)Int.Cl. H01M 8/04

H01M 8/10

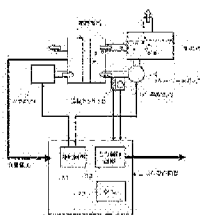
---

(21)Application number : 2002- (71)Applicant : YAMAHA MOTOR CO LTD  
255565

(22)Date of filing : 30.08.2002 (72)Inventor : MURAMATSU YASUYUKI

---

## (54) DIRECT-REFORMING FUEL CELL SYSTEM



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a direct-reforming fuel cell system capable of measuring with accuracy an ethanol concentration by a methanol sensor generally used by devising a temperature measure on a methanol/water solution and a foam measure of a solution.

**SOLUTION:** The direct-reforming fuel cell system restrains the adhesion of foam of carbon dioxide or impurities on the surface of a concentration sensor 31 and

detects a methanol concentration with accuracy by installing a methanol concentration measurement device 30 at a place where an existing volume of carbon dioxide gas is comparatively small on a circulation channel of methanol/aqueous solution. Also, since a methanol concentration differs according to temperature conditions of the methanol/aqueous solution, an adverse effect of the methanol concentration by the temperature conditions is corrected by installing a temperature sensor 32 in the vicinity of the concentration sensor 31 for calculating the methanol concentration from solution viscosity such as a quartz oscillator type or ultrasonic type sensor to measure the methanol concentration with accuracy.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2005

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

Said methanol sensor is a direct reforming mold fuel cell system characterized by attaching in piping between said methanol/water tank, and the methanol/water pump in piping between the outlet of said methanol/water pump, and the fuel inlet port of a fuel cell.

[Claim 2]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the

methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

Said methanol sensor is a direct reforming mold fuel cell system characterized by attaching in the chamber prepared so that it might be open for free passage for piping between said methanol/water tank, and a methanol/water pump in the chamber prepared so that it might be open for free passage for piping between the outlet of said methanol/water pump, and the fuel inlet port of a fuel cell.

[Claim 3]

The direct reforming mold fuel cell system according to claim 2 characterized by preparing a radiation fin in said chamber.

[Claim 4]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

the gas [ sensor / said / methanol ] location in said methanol/water tank which is usually alike at the time of operation, and does not sink in a methanol/water

solution -- installing

Said control circuit is a direct reforming mold fuel cell system characterized by measuring methanol concentration after making it go up to the liquid level to which said methanol/water pump are stopped at the time of the methanol density measurement by said methanol sensor, and the methanol/water solution in said methanol/water tank sink said methanol sensor.

[Claim 5]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

usually, the circulation path of said methanol/water solution at the time of operation -- the bypass path in which the volume is another more large, and said connoisseur -- the path change means of the circulation path at the time of inside operation, and a bypass path,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

the location [ sensor / said / methanol ] in said methanol/water tank which is usually alike at the time of operation, and sinks in a methanol/water solution -- installing

Said control circuit at the time of the methanol density measurement by said methanol sensor With said path change means, by [ said ] usually changing from the circulation path at the time of operation to a bypass path, and pouring a methanol/water solution for a bypass path, lower the liquid level in said methanol/water tank, and said methanol sensor is contacted into a gas. Then,

the direct reforming mold fuel cell system characterized by measuring methanol concentration after returning to the condition of having usually returned to the circulation path at the time of operation from said bypass path, having circulated the methanol/water solution, and having sunk said methanol sensor with said path change means.

[Claim 6]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

Said methanol sensor is a direct reforming mold fuel cell system characterized by installing in piping which the vibration at the time of operation of said methanol/water pump is delivered.

[Claim 7]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

Said methanol sensor is a direct reforming mold fuel cell system characterized by installing with the posture in which it is parallel to the flow direction of said methanol/water solution in the installation.

[Claim 8]

The direct reforming mold fuel cell system according to claim 7 characterized by putting the filter of a mesh or porosity on said methanol sensor.

[Claim 9]

It has a temperature sensor for measuring the temperature of a methanol/water solution with said methanol sensor,

Said control circuit is a direct reforming mold fuel cell system according to claim 1 to 8 characterized by having the temperature-compensation calculation function amended using the temperature signal which said temperature sensor detects in the methanol concentration operation based on the signal detected in said methanol sensor.

[Claim 10]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The temperature sensor which measures the temperature of said fuel cell,

The current of said fuel cell, and the current and amplitude-measurement means which measure an electrical potential difference,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a

methanol/water solution,

Said control circuit is the direct reforming mold fuel cell system characterized by to perform the control which calculates and fills up the amount of methanol supplements which holds the effectiveness map data corresponding to the generating current, the electrical potential difference, and the temperature conditions of a fuel cell, presumes methanol consumption with reference to said effectiveness map data based on the temperature which said temperature sensor measures, and the current and the electrical potential difference which said current and amplitude-measurement means measures, and balances this.

[Claim 11]

Direct reforming mold fuel cell,

The air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell,

The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing,

The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank,

The temperature sensor which measures the temperature of said fuel cell,

The current of said fuel cell, and the current and amplitude-measurement means which measure an electrical potential difference,

The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range,

It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution,

Said control circuit is a direct reforming mold fuel cell system characterized by performing control which fills up the methanol of the amount which calculates the consumption of a methanol using the generating current and electrical potential difference of a fuel cell, temperature conditions, and the predetermined parameter registered beforehand, and balances this.

.....



[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a direct reforming mold fuel cell system.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, the viscosity measuring device indicated by the patent No. 2,654,648 official report is known as a technique which measures the ethanol concentration in the solution of water and ethanol. This Prior art is a technique of having the measurement-of-viscosity means which makes the resistance component of the equal circuit of the quartz resonator which touches a sample solution object, and its quartz resonator the index of the viscosity of a sample solution object, performing impedance measurement in the frequency of the resonance frequency circumference of \*\*\*\*\*, and asking for viscosity from the obtained impedance.

[0003]

The direct reforming mold fuel cell system which adopted this viscosity measuring device as fuel density measurement equipment serves as a

configuration as shown in drawing 18 . This fuel cell system considered consists of a methanol / a water pump 4 which supplies the methanol water solution of a fuel to the fuel electrode 12 of a fuel cell 1 from a fuel cell 1, the air pump 2 which supplies air to the air pole 11 of this fuel cell 1, the methanol/water tank 3 which stores the methanol water solution as a fuel, and the methanol/water tank 3. And it is arranged so that the methanol sensor 5 for supervising the methanol concentration in a fuel may be immersed in the solution layer in a methanol / water tank 3. In addition, 13 in a fuel cell 1 is the solid-state polyelectrolyte film.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, when it is going to carry out ethanol density measurement of the fuel in the case of such a direct reforming mold fuel cell system, the following technical problems occur.

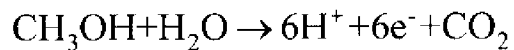
[0005]

(1) The problem of adhesion of a bubble in the methanol sensor 5.

[0006]

In an anode pole (fuel electrode 12), it is by generation of electrical energy of a fuel cell,

[Formula 1]



Since the reaction to say occurs, in a methanol / water tank 3, it is a carbon dioxide CO<sub>2</sub>. The mixed solution always returns. For this reason, the bubble of a carbon dioxide tends to adhere to the methanol sensor 5 in a methanol / water tank 3. Moreover, since the reaction temperature of a fuel cell 1 is comparatively high, it is easy to evaporate a water solution and the bubble of the steam of a methanol or water also tends to adhere. Therefore, the detection precision of the methanol sensor 5 falls.

[0007]

(2) The problem of adhesion of dust in a methanol sensor.

[0008]

A methanol/water solution piles up in a methanol / water tank 3, and since there is little flow, an impurity tends to adhere to the methanol sensor 5. Therefore, the detection precision of the methanol sensor 5 falls.

[0009]

From the property of the viscosity measuring device of the former [ trouble / such ],

(1) Although an oscillation frequency changes also by the same concentration with the liquid temperature to measure, it is necessary to fully compensate this,

(2) Since measurement becomes impossible when dust adheres to the part of a quartz resonator, it is necessary to correspond to this,

(3) Since a bubble is generated by the generation-of-electrical-energy reaction of a fuel cell in the methanol water solution which is a fuel, it is necessary to make it not influenced of air bubbles.

(4) Since the detection property of a quartz resonator worsens by the temperature rise of a methanol water solution, it is necessary to lower to optimal temperature,

The said technical technical problem occurred.

[0010]

This invention was made in view of such a Prior-art-technical problem, and aims at offering the direct reforming mold fuel cell system which enabled it to measure methanol concentration with a sufficient precision by elaborating the cure against solution temperature, and the cure against a bubble of a solution.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 1 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the

methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said methanol sensor It is characterized by attaching in piping between said methanol/water tank, and the methanol/water pump in piping between the outlet of said methanol/water pump, and the fuel inlet port of a fuel cell.

[0012]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 2 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said methanol sensor In the chamber prepared so that it might be open for free passage for piping between the outlet of said methanol/water pump, and the fuel inlet port of a fuel cell Or it is characterized by attaching in the chamber prepared so that it might be open for free passage for piping between said methanol/water tank, and a methanol/water pump.

[0013]

Invention of claim 3 is characterized by preparing a radiation fin in said chamber in the direct reforming mold fuel cell system of claim 2.

[0014]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 4 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this

fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said methanol sensor It installs in the gas location in said methanol/water tank which is usually afloat at the time of operation, and does not sink in a methanol/water solution. said control circuit Said methanol/water pump are stopped at the time of the methanol density measurement by said methanol sensor, and after making it go up to the liquid level to which the methanol/water solution in said methanol/water tank sink said methanol sensor, it is characterized by measuring methanol concentration.

[0015]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 5 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, usually, the circulation path of said methanol/water solution at the time of operation -- the bypass path in which the volume is another more large, and said connoisseur -- with the path change means of the circulation path at the time of inside operation, and a bypass path It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said methanol sensor It installs in the location in said methanol/water tank which is usually afloat at the time of operation, and sinks in a methanol/water solution. said control circuit At the time of the methanol density

measurement by said methanol sensor With said path change means, by [ said ] usually changing from the circulation path at the time of operation to a bypass path, and pouring a methanol/water solution for a bypass path, lower the liquid level in said methanol/water tank, and said methanol sensor is contacted into a gas. Then, after returning to the condition of having usually returned to the circulation path at the time of operation from said bypass path, having circulated the methanol/water solution, and having sunk said methanol sensor with said path change means, it is characterized by measuring methanol concentration.

[0016]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 6 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution, and said methanol sensor is characterized by installing in piping which the vibration at the time of operation of said methanol/water pump is delivered.

[0017]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 7 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution, and said

methanol sensor is characterized by installing with the posture in which it is parallel to the flow direction of said methanol/water solution in the installation.

[0018]

Invention of claim 8 is characterized by putting the filter of a mesh or porosity on said methanol sensor in the direct reforming mold fuel cell system of claim 7.

[0019]

by put a methanol sensor on the flow of a methanol/water solution , and parallel , by prepare a filter in a methanol sensor further , it control that the bubble and impurity of a carbon dioxide adhere to the front face of a methanol sensor , and methanol concentration be detect with a sufficient precision by install a methanol sensor in a location with comparatively little abundance of a choke damp on the circulation path of a methanol/water solution in the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 1-8 .

[0020]

Invention of claim 9 is set to the direct reforming mold fuel cell system of claims 1-8. It has a temperature sensor for measuring the temperature of a methanol/water solution with said methanol sensor. Said control circuit In the methanol concentration operation based on the signal detected in said methanol sensor Since it is characterized by having the temperature-compensation calculation function amended using the temperature signal which said temperature sensor detects and methanol concentration changes with temperature conditions of a methanol/water solution For example, if it is in the methanol sensor which calculates methanol concentration from solution viscosity like a quartz-resonator type or ultrasonic-type sensor, methanol concentration is correctly measured by compensating that methanol concentration is influenced according to temperature conditions.

[0021]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 10 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the

methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The temperature sensor which measures the temperature of said fuel cell, and the current of said fuel cell, and the current and amplitude-measurement means which measure an electrical potential difference, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said control circuit The effectiveness map data corresponding to the generating current, electrical potential difference, and temperature conditions of a fuel cell are held. Based on the temperature which said temperature sensor measures, and the current and electrical potential difference which said current and amplitude-measurement means measure, methanol consumption is presumed with reference to said effectiveness map data, and it is characterized by performing control which calculates and fills up the amount of methanol supplements corresponding to this.

[0022]

In the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 10 A control circuit holds the effectiveness map data corresponding to the generating current, electrical potential difference, and temperature conditions of a fuel cell. Methanol concentration is correctly maintained in the criteria range by presuming methanol consumption with reference to effectiveness map data, and performing control which calculates and fills up the amount of methanol supplements corresponding to this based on the temperature which a temperature sensor measures, and the current and electrical potential difference which a current and an amplitude-measurement means measure.

[0023]

The direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 11 A direct reforming mold fuel cell and the air pump which supplies air to the air pole of this fuel cell, The methanol as a fuel, and the methanol/water tank which stores the



methanol/water solution which water is mixing, The methanol/water pump which supplies a methanol/water solution to the fuel electrode of said fuel cell from said methanol/water tank, The temperature sensor which measures the temperature of said fuel cell, and the current of said fuel cell, and the current and amplitude-measurement means which measure an electrical potential difference, The control circuit which fills up a methanol so that the methanol concentration of the methanol/water solution which circulates through said fuel cell may fall within a criteria range, It has a methanol sensor for supervising the methanol concentration in a methanol/water solution. Said control circuit The consumption of a methanol is calculated using the generating current and electrical potential difference of a fuel cell, temperature conditions, and the predetermined parameter registered beforehand, and it is characterized by performing control which fills up the methanol of the amount corresponding to this.

[0024]

In the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 11, a control circuit maintains methanol concentration in the criteria range correctly by calculating the consumption of a methanol using the generating current and electrical potential difference of a fuel cell, temperature conditions, and the predetermined parameter registered beforehand, and carrying out control which fills up the methanol of the amount corresponding to this.

[0025]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained in full detail based on a drawing. Drawing 1 shows the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 1st of this invention. The fuel cell system of the gestalt of this operation consists of a methanol / a water pump 4 which supplies the methanol water solution of a fuel to the fuel electrode of a fuel cell 1 from the air pump 2 which supplies air to the air pole of a polymer electrolyte fuel cell 1 and this fuel cell 1, the methanol/water tank 3 which stores the methanol as a fuel, and the solution of water, and the methanol/water tank 3. And a polymer

electrolyte fuel cell 1 consists of the solid-state poly membrane 13 as an air pole 11, a fuel electrode 12, and an electrolyte membrane.

[0026]

And the methanol sensor 5 for supervising the methanol concentration in a fuel is attached in the piping 7 between the outlet of a methanol / water pump 4, and the fuel inlet port of a fuel cell 1.

[0027]

During real operation of a fuel cell 1, the methanol which is a original fuel is consumed and a carbon dioxide 14 generates it. The carbon dioxides 14 are collected from a fuel cell 1 by a methanol / water tank 3, and are emitted to atmospheric air by the air stack 6 from a tank 3. On the other hand, since water is generated by the fuel cell reaction, as for the water in a methanol/water solution, an increment will be enhanced during real operation. If it is necessary to maintain the methanol concentration in this methanol/water solution to about 4% and methanol concentration falls in order to maintain a fuel cell reaction effectively, control which carries out specified quantity supply of the methanol of concentration 100% from a methanol tank (not shown) at a methanol / water tank 3, and maintains methanol concentration to about 4% will be carried out. For this reason, it is necessary to supervise the methanol concentration in the methanol/water solution which is the fuel liquid supplied to the fuel electrode 12 of a fuel cell 1, and methanol concentration is supervised by the methanol sensor 5.

[0028]

Thus, in the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of the 1st operation, there are the following technical advantages by having attached the methanol sensor 5 which supervises methanol concentration in the piping 7 between the outlet of a methanol / water pump 4, and the fuel inlet port of a fuel cell 1.

[0029]

(1) The pressure of a methanol/water solution is high on a fuel circulation path,

by having installed the methanol sensor 5 in the location with little generating of a bubble 14, being influenced of a bubble 14 decreases and accurate methanol density measurement can be performed.

[0030]

(2) Moreover, methanol water-solution temperature and water-solution concentration are manageable to accuracy conventionally by placing the methanol sensor 5 just before a fuel cell reaction saying near the inlet port of the fuel electrode 12 of a fuel cell 1 location.

[0031]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained using drawing 2 . In the fuel cell system of the gestalt of the 2nd operation, it is characterized by having formed the piping 8 between a methanol / water tank 3, and the methanol/water pump 4, and the chamber 9 open for free passage, and forming the methanol sensor 5 into this chamber 9. A radiation fin 10 may be formed in this chamber 8 if needed. In addition, other components give the same sign to the element which is common in the gestalt of the 1st operation, and are shown in it.

[0032]

The inside of the chamber 9 which is open for free passage for this piping 8 is the location which cannot be easily influenced of the bubble 14 of the carbon dioxide in a methanol water solution, and can measure methanol concentration in the condition of having isolated from the fuel water solution with which the bubble 14 was mixed. Moreover, if a radiation fin 10 is formed and the inside of a chamber 9 is cooled, generating of a bubble 14 can be suppressed by lowering the temperature of a water solution, and the effect of a bubble 14 can be avoided further.

[0033]

In addition, a chamber 9 can also be formed so that it may be open for free passage for piping 7 like the gestalt of the 1st operation, and it can also form a fin 10 further. The same technical advantage as the gestalt of the 2nd operation is

acquired by this.

[0034]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 3rd of this invention is explained using drawing 3 . The description of the gestalt of the 3rd operation is characterized by having prepared methanol sensor 5A on piping 7 like the gestalt of the 1st operation, and preparing methanol sensor 5B also in the chamber 9 which was shown in drawing 1 , which was shown in coincidence at drawing 2 and which is open for free passage for piping 8 like the gestalt of the 2nd operation.

[0035]

If it is made the configuration of the gestalt of this 3rd operation, there is an advantage which can take the redundancy of measurement data by measuring methanol concentration by two methanol sensors 5A and 5B. Moreover, the density measurement value by methanol sensor 5A which can measure the methanol concentration of the methanol/water solution actually supplied to the location near a fuel cell 1, therefore a fuel cell 1 at the time of a system startup is used. At the time of rated output, the change using the density measurement value by methanol sensor 5B in the chamber 9 in which measurement at the temperature suitable for methanol concentration detection is possible can be performed.

[0036]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 4th of this invention is explained using drawing 4 . The fuel cell system of the gestalt of the 4th operation has the description in the control function. the 1- shown in drawing 1 - drawing 3 -- in the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of each 3rd operation, in a fuel electrode 12, a carbon dioxide is generated by the real generation-of-electrical-energy reaction of a fuel cell 1, and into a fuel water solution, this becomes a bubble 14, mixes, and is carried to a methanol / water tank 3 from a fuel cell 1. Within a methanol / water tank 3, most bubbles 14 of a carbon dioxide are emitted by vapor liquid separation into

atmospheric air from an air stack 6. However, the detailed bubble 14 of a carbon dioxide is intermingled in a solution, and it circulates through it with a methanol/water solution. For this reason, by installing the methanol sensor 5 in the chamber 9 prepared so that it might be open for free passage for the inside of the 1st - the piping 7 which is a location with little abundance of a bubble 14 on the circulation path of a methanol/water solution in the fuel cell system of the gestalt of the 3rd angle operation and piping 8, or those piping, it considered so that the effect of a bubble 14 might be avoided.

[0037]

However, a still more detailed bubble circulates through a fuel circulation path, while it had been intermingled in the water solution, and adhering to the methanol sensor 5 little by little is not avoided.

[0038]

Then, he changes into the condition of having stopped at least one of the accessory vessels like an air pump 2, and the methanol/water pump 4 by control of a control circuit 20 at the time of methanol density measurement, and having suppressed generating of the bubble 14 of a methanol / water tank 3, and is trying to measure methanol concentration in the fuel cell system of the gestalt of this operation.

[0039]

The control circuit 20 is equipped with CPU23 which performs the drive circuit 21 which performs ON/OFF of an air pump 2, and the methanol/water pump 4, and rotational-speed control, the output-control circuits 22, and such program control.

[0040]

Moreover, with the gestalt of this operation, a chamber 9 is formed so that it may be open for free passage for the piping 7 from a methanol / water pump 4 to the fuel inlet port of a fuel cell 1 for methanol density measurement, and the methanol density measurement equipment 30 equipped with the temperature sensor 32 with the concentration sensor 31 in this chamber 9 is installed.

[0041]

Next, the methanol density measurement control in the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of this operation is explained using the flow chart of drawing 5 .

[0042]

Step S1: When measuring concentration, an air pump 2, the methanol pump 4, the amount of generations of electrical energy, etc. carry out halt control of at least one of accessory vessels (here air pump 2), and consider as the condition of having suppressed generating of a carbon dioxide and having suppressed generating of the bubble of a methanol / water tank 3 as a result, by controlling a generation-of-electrical-energy reaction.

[0043]

Step S2: Calculate methanol concentration from the installed methanol sensor 5 and temperature sensor 25 in the chamber 9 which is open for free passage for piping 7.

[0044]

Step S3: If the count result of methanol concentration is contained in the criteria range set up beforehand, it will judge methanol concentration detection to be forward, and will shift to step S5. If improper, it will shift to step S4.

[0045]

Step S4: Since the bubble may have adhered to sensors 5 and 25, change the amount of actuation of a methanol / water pump 3, and remove a bubble. Return and methanol concentration are again measured to step 2 after this control.

[0046]

Step S5: End methanol density measurement and return the accessory vessel of a generation-of-electrical-energy network to the usual operational status.

[0047]

Thus, in the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of the 4th operation, since a bubble tends to adhere to methanol concentration sensors during operation, measurement of accurate methanol concentration can be performed by measuring methanol concentration and temperature, after making it

the mode which suspends operation of a fuel cell or can control generating of a bubble, and calculating methanol concentration from the result.

[0048]

The methanol density measurement equipment 30 adopted in the fuel cell system of the gestalt of this 4th operation is a configuration shown in drawing 6 . A concentration sensor 31 like a quartz resonator and the temperature sensor 32 which consists of general temperature sensing elements are fixed to septum 9A of a chamber 9 by the holddown member 33. In the chamber 9 exterior, an oscillating electrical potential difference is impressed to the concentration sensor 31, and a resonance signal is taken out, and a current is supplied to a temperature sensor 32, and it consists of interfaces 34 which take out a temperature sensing signal.

[0049]

About the temperature compensation of a viscosity measuring device, it is unstated in any way in the patent No. 2,654,648 official report made into the conventional example. However, since the oscillation frequency of the quartz resonator used for the concentration sensor 31 according to (1) temperature environment changes, in real use, temperature compensation is required for it, and in order to perform temperature compensation of (2) concentration sensor 31, it is necessary to install a temperature sensor 32 very near the concentration sensor 31 from the need of measuring the ambient temperature of the concentration sensor 31.

[0050]

In consideration of this technical need, in the fuel cell system of the gestalt of this operation, the concentration sensor 31 was united with the temperature sensor 32 by the holddown member 33 for methanol density measurement, and the methanol density measurement equipment 30 which also unified the interface 34 for control over these sensor groups by the holddown member 33 was adopted further.

[0051]

The interface 34 for control transmits the temperature detecting signal of a temperature sensor 32 to a control circuit 20 with the resonance frequency signal of the concentration sensor 31. The table corresponding to a temperature-compensation value is made to have held, and with reference to the data of this table, the resonance frequency of the concentration sensor 31 is amended and it asks for original resonance frequency, and CPU23 calculates the methanol concentration corresponding to it in a control circuit 20, and performs to it control which maintains the methanol concentration in the methanol/water solution of the methanol/water through which it circulates just over or below 4%.

[0052]

In addition, the methanol density measurement equipment 30 of a configuration of having been shown in drawing 6 can be replaced with and adopted as the methanol sensor 5 in the gestalt of the 1st - the 3rd operation, and can be adopted also in the gestalt of each subsequent operation.

[0053]

moreover, the 1- the surface roughness of hundreds of nm order was ground as a cure which controls the bubble adhering to the methanol sensor 5 used in the fuel cell system of the gestalt of each 4th operation, or the concentration sensor 31 in methanol density measurement equipment 30, and it was made dozens of nm order. Moreover, there is also the approach of coating a sensor front face with a hydrophilic ingredient.

[0054]

A silica ( $\text{SiO}_2$ ), titanium oxide, a zirconia, aluminas, or two or more sorts of those combination are used for the latter coating ingredient. Table 1 shows the employable coating ingredient, the coating approach, and the surface state.

[0055]

[Table 1]



商品名	メーカー	ベース溶液種類	特徴
フレッセラ	松下電工	シリカ、酸化チタン系	ディップ法、クリア
ヒートレスガラス	日興サイエンス	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	ディップ法、クリア
SAG/S-100	ダイソー	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	ディップ法、クリア
セラスタツツ	パーカー加工	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	スプレー法、有色・クリア
AE-800	放電精密	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	スプレー法、有色・クリア
スーパーコート・H	ファインケミカルジャパン	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	耐熱コート、スプレー缶、クリア
東熱ポリシラザン	東熱	シリカ( $\text{Si}\times\text{Ny}$ )系	各種機能被膜、クリア
セラミックコーティング	日板研究所	シリカ、ジルコニア系	耐熱塗料、黒白、光沢無
セラミックコーティング	榎屋	シリカ、ジルコニア	ディップ、耐食コート、クリア
アトロソ	日本曹達	シリカ( $\text{SiO}_2$ )系	表面保護、防錆防食被膜、クリア
スミセラム	朝日化学工業	シリカアルミナ系	800℃に耐える耐熱塗料、黒
プレセラミックコーティング	SRIインターナショナル	シリカ( $\text{Si}\times\text{Ny}$ )系	耐熱保護コーティング、クリア
ホーロー	富士琺瑯工業	$\text{SiO}_2 + \alpha$	耐熱カラー
プラズマCVD	ディップソール	$\text{SiO}_x$	バッチ

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 5th of this invention is explained using drawing 7 . If a bubble and dust reach the front face of the methanol sensor 5 and the concentration sensor 31 as mentioned above, an error will arise in densitometry. In order to control adhesion of a bubble, when a bubble adheres to the front face of a sensor 5, it is effective that the sensor 5 has been once lengthened out of a water solution.

[0056]

So, in the fuel cell system of the gestalt of the 5th operation, the methanol sensor 5 (or methanol density measurement equipment 30) is installed in the height location which usually serves as a gas in a methanol / water tank 3 at the time of operation. And operation of a methanol / water pump 4 is controlled by the control circuit 20. At the time of fuel cell operation shown in this drawing (a), operate a pump 4, and the methanol sensor 5 is located in a gas part within a methanol / water tank 3. Most methanols / water methanols / water solutions are collected in a methanol / water tank 3 by stopping a methanol / water pump 4, as shown in this drawing (b) only at the time of methanol concentration detection. Make liquid level in a tank high, it is made to sink the methanol sensor 5, and he controls that a bubble adheres to a sensor front face at the time of methanol density measurement, and is trying to measure methanol concentration correctly.

[0057]

Thereby, since the methanol sensor 5 does not usually contact liquid at the time of operation, methanol density measurement with a high precision is made possible by controlling that a bubble adheres to the front face, and sinking the methanol sensor 5 in liquid at the time of methanol density measurement, without being influenced of a bubble.

[0058]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 6th of this invention is explained using drawing 8 . The description of the gestalt of the 6th operation is that it equipped the passage where path length is different with the function to pull up through and a sensor 5 for a methanol/water solution

temporarily, in order to remove the bubble adhering to the methanol sensor 5.

[0059]

That is, he usually forms the bypass passage 41 to the circulating flow way 40 at the time of operation, and is trying to usually change passage in the time of operation and densitometry by the control circuit 20, as shown in drawing 8 . And when a methanol fuel water solution flows to this bypass passage 41 by usually making the volume of the bypass passage 41 larger than the volume of passage 40, the liquid level of the solution in a methanol / water tank 3 falls greatly, and it is made for the methanol sensor 5 currently installed in the tank 3 to have appeared in the gas side from liquid.

[0060]

In the fuel cell system of the gestalt of this 6th operation, as shown in drawing 8 (a), a fuel cell generation of electrical energy is usually performed at the time of operation, making passage 40 usually circulate through a solution. In this condition, the methanol sensor 5 in a methanol / water tank 3 has sunk in a solution.

[0061]

And in case the methanol concentration in a water solution is measured, the liquid level in a methanol / water tank 3 is lowered, the methanol sensor 5 is once pulled up out of a solution, and a gas is made to be touched by changing passage to the important point which pours a water solution to the bypass passage 41 first as shown in drawing 8 (b).

[0062]

Then, by returning passage so that a methanol water solution may usually be flowed to passage 40, as again shown in this drawing (a), the liquid level in a methanol / water tank 3 is raised, the methanol sensor 5 is sunk, and methanol concentration is measured in this condition.

[0063]

when the bubble which had adhered to the front face in the state of submersion of the methanol sensor 5 can pull up out of a solution and touch a gas by this

according to the fuel cell system of the gestalt of the 6th operation , the procedure in\_which of a bubble be once remove , make it sink again after that , and measure methanol concentration can be take , the effect of a bubble be lessen , methanol concentration can be measure now , and density measurement with high precision become possible .

[0064]

Moreover, in the case of the gestalt of this operation, by usually not being used at the time of operation, therefore pouring a methanol / water methanol / water solution to the bypass passage 41 which has not been warmed with generation-of-electrical-energy heat of reaction, this bypass passage 41 will serve as a cooling path, can lower temporarily the temperature of the methanol / water methanol / water solution at the time of methanol density measurement, and can raise the detection precision of a sensor.

[0065]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 7th of this invention is explained using drawing 9 . The fuel cell system feature of the gestalt of this operation makes the attaching position of the methanol sensor 5 the inside of the delivery of a methanol / water pump 4, and is in the point of having connected the inlet port [ of this methanol / water pump 4 ], and delivery side with piping 7 and 8 with the quake-absorbing joint 51 and 52. In addition, 53 is the damper of a pump 4.

[0066]

A methanol / water pump 4 vibrates during the operation. Therefore, since the delivery also vibrates [ both ], by installing the methanol sensor 5 in the delivery, vibration of a methanol / water pump 4 can remove them, as the bubble and impurity adhering to a front face are eliminated, and it changes into an always clean condition and can set.

[0067]

Thereby, according to the fuel cell system of the gestalt of the 7th operation, adhesion of the bubble to the methanol sensor 5 and an impurity is controlled,

and measurement of methanol concentration with a high precision is enabled.

[0068]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 8th of this invention is explained using drawing 10 . The description of the gestalt of this operation has the description in the installation sense of the methanol sensor 5. As shown in drawing 10 (a), the methanol sensor 5 is installed so that the sensing side may become parallel in the direction 61 of a liquid flow in the piping 60 for which a methanol / water methanol / water solution flows.

[0069]

Adhesion of a bubble and an impurity can be made fewer than the case where this installs in the direction 61 of a liquid flow at the sense from which a sensing side becomes right-angled as shown in this drawing (b).

[0070]

In addition, in the gestalt of this operation, as shown in drawing 11 , the filter 63 of the mesh which does not bar a liquid flow, or porosity can be installed so that the methanol sensor 5 may be surrounded, and adhesion of the bubble to the front face of the methanol sensor 5 and an impurity can be further lessened by this.

[0071]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 9th of this invention is explained using drawing 12 - drawing 14 . If a methanol / water methanol / water solution becomes an elevated temperature by the generation-of-electrical-energy reaction, measurement of the methanol concentration by the methanol sensor will become difficult. Then, as shown in drawing 12 , it is characterized by equipping the fuel cell system of the gestalt of this operation with the function which carries out the presumed operation of the methanol concentration from the amount of generation-of-electrical-energy currents, the amount of injection methanols, an effectiveness map, the amount of circulation solutions, the burst size outside a methanol system, and solution temperature in a control circuit 20.

[0072]

The direct reforming mold fuel cell system shown in drawing 12 is equipped with the methanol / water pump 4 which supplies the methanol water solution of a fuel to the fuel electrode of a fuel cell 1 like the gestalt of the 1st operation from the air pump 2 which supplies air to the air pole of a polymer electrolyte fuel cell 1 and this fuel cell 1, the methanol/water tank 3 which stores the methanol as a fuel, and the solution of water, and the methanol/water tank 3. The methanol which is a fuel is supplied from the methanol tank 71 with the methanol pump 72 to a methanol / water tank 3. 73 is the vapor-liquid-separation machine connected to the fuel cell 1.

[0073]

The fuel cell system of the gestalt of this operation is equipped with the control circuit 20 for control of a driver. This control circuit 20 is equipped with the drive circuit 21, the output-control circuit 22, CPU23, and the effectiveness map attaching part 24, and performs methanol concentration control of a methanol / water methanol / water solution and the output control of generated output. And as information required for this control, it is the configuration of inputting a cell temperature signal, and a generation-of-electrical-energy current and a voltage signal from the temperature sensor 74 of the methanol concentration signal from the methanol sensor 5, and a fuel cell 1.

[0074]

In addition, although the methanol density measurement equipment 30 of a configuration of having been shown in drawing 7 may be carried for a solution temperature monitor, he is trying to use the temperature signal of the cell temperature sensor 74 currently installed for the reaction monitor of a fuel cell 1 with the methanol sensor 5 installed in the methanol / water tank 3 with the gestalt of this operation.

[0075]

As shown in drawing 13 , when using for rechargeable battery charge of for example, an electric assistant bicycle and the nickel-Cd cell is used as a

rechargeable battery, since self-discharge is carried out for refresh of a rechargeable battery, the recharge of the direct reforming mold fuel cell system may be carried out. A control circuit 20 supervises the discharge condition of this rechargeable battery, and if it becomes full discharge, it will start and carry out the recharge of the fuel cell system (self-discharge supervision mode (i), low consumption mode (ii)). And at the time of real transit of an electric assistant bicycle, it shifts at operation mode (iii), and a control circuit 20 performs generation-of-electrical-energy control of a fuel cell system according to the charge condition of a rechargeable battery.

[0076]

In this operation mode (iii), since a fuel cell system causes a generation-of-electrical-energy reaction, according to operational status, the temperature rise of a methanol / water methanol / the water solution is carried out. For this reason, by the ultrasonic sensor or the general-purpose quartz-resonator-type methanol sensor 5, it may become more than allowable temperature and methanol density measurement may become difficult.

[0077]

So, in the fuel cell system of the gestalt of this operation, a control circuit 20 carries out control by which the temperature monitor of a methanol / water methanol / water solution is performed (step S11), the amount of supply of a methanol will be calculated according to the methanol concentration which performed density measurement by the methanol sensor 5, and was measured, and requirements will be supplied to a methanol / water tank 3 from the methanol tank 71 if it is the temperature requirement in which density measurement is possible, as shown in the flow chart of drawing 14 (step S12).

[0078]

On the other hand, in the temperature monitor of step S11, if it is going up even to the temperature to which temperature is not suitable for the density measurement of the methanol sensor 5, a control circuit 20 will perform the presumed operation of methanol concentration from the amount of generations of

electrical energy, a methanol input, etc. (step S13), and will control the methanol amount of supply based on the concentration estimate (step S14).

[0079]

Presumed data processing of this methanol concentration presumes methanol concentration from the amount of generation-of-electrical-energy currents, the amount of injection methanols, an effectiveness map, the amount of circulation solutions, the burst size outside a system, and solution temperature, and depends it on the flow chart of drawing 16 .

[0080]

(1) Measure methanol concentration in a condition whenever [ low-temperature / at the time of a system startup ], and memorize as a reference value (step S21).

[0081]

(2) Temperature conditions judge in the thing in which density measurement is possible (step S22).

[0082]

(3) For example, like [ at the time of a rechargeable battery self-discharge monitor ], in the situation in which density measurement is possible, measure a methanol / water-solution concentration and update a reference value (steps S22 and S23).

[0083]

(4) Measure the electrical potential difference and current of a fuel cell 1, and cell temperature, and presume the amount of methanols consumed from the effectiveness map 24 of a voltage-current and temperature as shown in drawing 15 registered beforehand (step S24).

[0084]

The theory of this presumed operation is as follows.

[0085]

a. The calorific value per methanol 1ml is 18.2 [kJ/ml].

[0086]

b. Fuel cell electrical-potential-difference \* current \* operation time = generation-



of-electrical-energy energy [J].

[0087]

c. Methanol consumption can be found if this is multiplied by effectiveness.

[0088]

[Equation 1]

Generation-of-electrical-energy energy / effectiveness / unit calorific value (18.2)  
= methanol consumption

(5) When temperature conditions are severe, calculate the burst size outside a methanol system from the OAT-evaporation map registered beforehand, and amend the amount of residual methanols (step S25).

[0089]

It measures by (6) and (3) and the amount of need supplements of a methanol is calculated from a part for the methanol consumption for which it asked by the methanol concentration made into the reference value, or (5) (step S26).

[0090]

Only the amount of need supplements calculated by (7) and (6) carries out the additional injection of the methanol from the methanol tank 71 to a methanol / water tank 3 (step S27).

[0091]

In addition, although the methanol emitted out of a system during operation recognizes minute amount existence, this may make [ more ] a map and may make it the simple amendment technique of adding a constant rate.

[0092]

Moreover, every minute, every 5 minutes, and every 10 minutes set up the above-mentioned methanol density measurement cycle beforehand by the system as a fixed period.

[0093]

thereby , according to the fuel cell system of the gestalt of the 9th operation , the temperature of a methanol / water methanol / water solution rise at a generation of electrical energy reaction , even if density measurement will be in a difficult

condition by the methanol sensor 5 currently use widely , the presumed operation of the methanol consumption can be carry out by the control circuit 20 side , and the methanol concentration in a methanol/water solution can be maintain to a suitable value by carrying out control which supply by the consumption .

[0094]

Next, the direct reforming mold fuel cell system of the gestalt of operation of the 10th of this invention is explained using drawing 17 . The fuel cell system feature of the gestalt of this operation does not use the effectiveness map 24 like the fuel cell system of the gestalt of the 9th operation, but is in the point equipped with the function which controls methanol concentration by formula computation. In addition, a hardware configuration is shown in drawing 12 like the gestalt of the 9th operation.

[0095]

Methanol concentration control by the fuel cell system of the gestalt of this operation is performed as follows.

[0096]

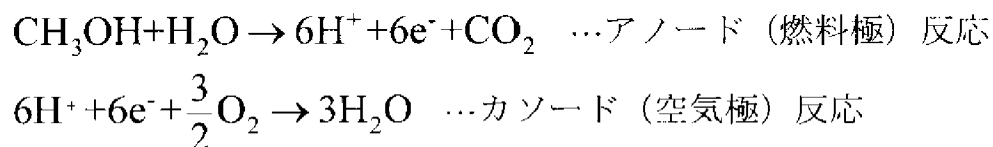
(1) Measure a current value continuously and calculate the amount of currents by current \* time amount (step S31).

[0097]

(2) Calculate as follows the energy transformed into the current (step S32). First, a fuel cell reaction is as follows.

[0098]

[Formula 2]



Here, since the charge of one electron is  $1.60 \times 10^{-19}$  C, the charge per methanol

1mol turns out to be abbreviation  $57.8 \times 10^4$  C. And since a current is a charge per unit time amount, if it observes the amount of currents, the amount of methanols which became the electrical and electric equipment is known.

[0099]

[Equation 2]

The amount of currents / charge per mol = the amount of energy of the methanol which became the electrical and electric equipment (A)

(3) Next, calculate chemical reaction heat (heat loss) (step S33). Loss (B) of the heat of reaction generated when a chemical reaction occurs with a cathode (air pole) and an anode (fuel electrode), i.e., entropy, is known, and is beforehand registered into the control circuit 20.

[0100]

(4) Next, calculate effectiveness from a fuel cell electrical potential difference (step S34). Since theoretical single cell voltage is 1.2V and known, it can search for loss of an electrical potential difference by calculating single cell voltage from a fuel cell electrical potential difference.

[0101]

[Equation 3]

Loss of (the single cell voltage of which 1.2-observation was done) / 1.2 = electrical potential difference (C)

(5) Next, calculate the amount of energy which the methanol generated at the fuel cell reaction (step S35).

[0102]

[Equation 4]

(A) -- the amount (D) of the energy / (C)+(B) = used

(6) Next, calculate the consumed amount of methanols (E) from the amount of energy which the methanol generated.

[0103]

[Equation 5]

(D) The amount of 18.2 kJ/ml heating-value = consumption methanols of a

/methanol (E)

In this way, the current and electrical potential difference which a fuel cell 1 generates are supervised continuously, methanol consumption is converted, and only the part corresponding to this consumption supplements a methanol / water tank 3 with a methanol with the methanol pump 72 from the methanol tank 71.

[0104]

In addition, the methanol sensor 5 measures methanol concentration at the time of starting, and if it is not contained in criteria within the limits, in order that only an initial complement may fill up a methanol, it uses it.

[0105]

According to the fuel cell system of the gestalt of this operation, it is controllable to maintain the methanol concentration in a methanol / water methanol / water solution in criteria, suppressing the density measurement by the methanol sensor 5 to the minimum.

[0106]

In addition, in the gestalt of each operation of this invention, it can replace with the Xtal oscillation type and the thing of an ultrasonic type can also be adopted as the methanol sensor 5 and the concentration sensor 32 in methanol density measurement equipment 30.

[0107]

[Effect of the Invention]

According to the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 1-8, by installing a methanol sensor in a location with comparatively little abundance of the choke damp on the circulation path of a methanol/water solution By putting a methanol sensor on the flow of a methanol/water solution, and parallel By furthermore preparing a filter in a methanol sensor, it can control that the bubble and impurity of a carbon dioxide adhere to the front face of a methanol sensor, methanol concentration can be detected with a sufficient precision, and methanol concentration can be controlled.

[0108]

According to the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 9, since it changes with temperature conditions of a methanol/water solution, if methanol concentration is in the methanol sensor which calculates methanol concentration from solution viscosity like a quartz-resonator type or ultrasonic-type sensor, for example, by compensating that methanol concentration is influenced according to temperature conditions, it can measure methanol concentration correctly and can control methanol concentration.

[0109]

According to the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 10, a control circuit The effectiveness map data corresponding to the generating current, electrical potential difference, and temperature conditions of a fuel cell are held. Since control which calculates and fills up the amount of methanol supplements which presumes methanol consumption with reference to effectiveness map data, and balances this is performed based on the temperature which a temperature sensor measures, and the current and electrical potential difference which a current and an amplitude-measurement means measure Methanol concentration is correctly maintainable in the criteria range.

[0110]

Since a control circuit carries out control which fills up the methanol of the amount which calculates the consumption of a methanol using the generating current and electrical potential difference of a fuel cell, temperature conditions, and the predetermined parameter registered beforehand, and balances this according to the direct reforming mold fuel cell system of invention of claim 11, methanol concentration is correctly maintainable in the criteria range.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram of the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 2] The block diagram of the gestalt of operation of the 2nd of this invention.

[Drawing 3] The block diagram of the gestalt of operation of the 3rd of this invention.

[Drawing 4] The block diagram of the gestalt of operation of the 4th of this invention.

[Drawing 5] The flow chart of the methanol density measurement processing by the gestalt of the 4th operation.

[Drawing 6] The block diagram of the methanol density measurement equipment used with the gestalt of the 4th operation.

[Drawing 7] The block diagram of the gestalt of operation of the 5th of this invention.

[Drawing 8] The block diagram of the gestalt of operation of the 6th of this invention.

[Drawing 9] The block diagram of the gestalt of operation of the 7th of this invention.

[Drawing 10] The sectional view showing the installation condition of a methanol sensor in the gestalt of operation of the 8th of this invention.

[Drawing 11] The sectional view showing the modification which put the filter on the methanol sensor in the gestalt of the 8th operation.

[Drawing 12] The block diagram of the gestalt of operation of the 9th of this invention.

[Drawing 13] The explanatory view of the operation mode of the fuel cell in the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 14] The flow chart of the methanol density measurement processing by the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 15] The explanatory view of the effectiveness map which a control circuit uses in the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 16] It sets to the methanol density measurement processing by the gestalt of the 9th operation, and is the flow chart of presumed data processing of methanol concentration.

[Drawing 17] The flow chart of the methanol density measurement processing by

the gestalt of operation of the 10th of this invention.

[Drawing 18] The block diagram of the direct reforming mold fuel cell system proposed.

[Description of Notations]

1 Fuel Cell

2 Air Pump

3 Methanol / Water-Solution Tank

4 Methanol/Water Pump

5, 5A, and 5B Methanol sensor

6 Air Stack

7 Piping

8 Piping

9 Chamber

10 Fin

11 Air Pole

12 Fuel Electrode

13 Solid-state Polyelectrolyte Film

14 Bubble (Carbon Dioxide)

20 Control Circuit

21 Drive Circuit

22 Output-Control Circuit

23 CPU

24 Effectiveness Map

30 Methanol Density Measurement Equipment

31 Concentration Sensor

32 Temperature Sensor

33 Holddown Member

34 Interface

40 Usually, Circulation Path

41 Bypass Passage

51 Quake-absorbing Joint  
52 Quake-absorbing Joint  
63 Filter  
71 Methanol Tank  
72 Methanol Pump  
73 Vapor-Liquid-Separation Machine

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The block diagram of the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 2] The block diagram of the gestalt of operation of the 2nd of this invention.

[Drawing 3] The block diagram of the gestalt of operation of the 3rd of this invention.

[Drawing 4] The block diagram of the gestalt of operation of the 4th of this invention.

[Drawing 5] The flow chart of the methanol density measurement processing by



the gestalt of the 4th operation.

[Drawing 6] The block diagram of the methanol density measurement equipment used with the gestalt of the 4th operation.

[Drawing 7] The block diagram of the gestalt of operation of the 5th of this invention.

[Drawing 8] The block diagram of the gestalt of operation of the 6th of this invention.

[Drawing 9] The block diagram of the gestalt of operation of the 7th of this invention.

[Drawing 10] The sectional view showing the installation condition of a methanol sensor in the gestalt of operation of the 8th of this invention.

[Drawing 11] The sectional view showing the modification which put the filter on the methanol sensor in the gestalt of the 8th operation.

[Drawing 12] The block diagram of the gestalt of operation of the 9th of this invention.

[Drawing 13] The explanatory view of the operation mode of the fuel cell in the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 14] The flow chart of the methanol density measurement processing by the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 15] The explanatory view of the effectiveness map which a control circuit uses in the gestalt of the 9th operation.

[Drawing 16] It sets to the methanol density measurement processing by the gestalt of the 9th operation, and is the flow chart of presumed data processing of methanol concentration.

[Drawing 17] The flow chart of the methanol density measurement processing by the gestalt of operation of the 10th of this invention.

[Drawing 18] The block diagram of the direct reforming mold fuel cell system proposed.

[Description of Notations]

1 Fuel Cell

2 Air Pump  
3 Methanol / Water-Solution Tank  
4 Methanol/Water Pump  
5, 5A, and 5B Methanol sensor  
6 Air Stack  
7 Piping  
8 Piping  
9 Chamber  
10 Fin  
11 Air Pole  
12 Fuel Electrode  
13 Solid-state Polyelectrolyte Film  
14 Bubble (Carbon Dioxide)  
20 Control Circuit  
21 Drive Circuit  
22 Output-Control Circuit  
23 CPU  
24 Effectiveness Map  
30 Methanol Density Measurement Equipment  
31 Concentration Sensor  
32 Temperature Sensor  
33 Holddown Member  
34 Interface  
40 Usually, Circulation Path  
41 Bypass Passage  
51 Quake-absorbing Joint  
52 Quake-absorbing Joint  
63 Filter  
71 Methanol Tank

72 Methanol Pump

73 Vapor-Liquid-Separation Machine

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

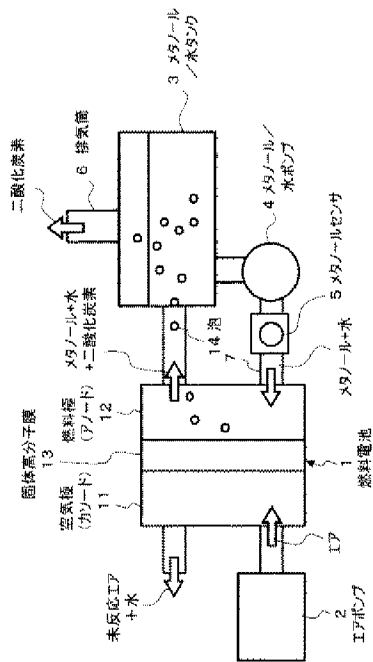
3. In the drawings, any words are not translated.

---

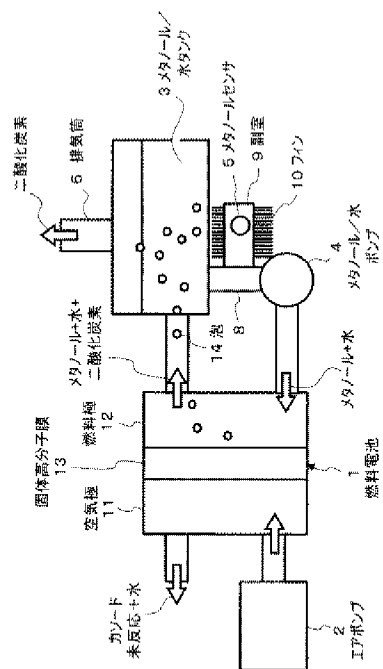
**DRAWINGS**

---

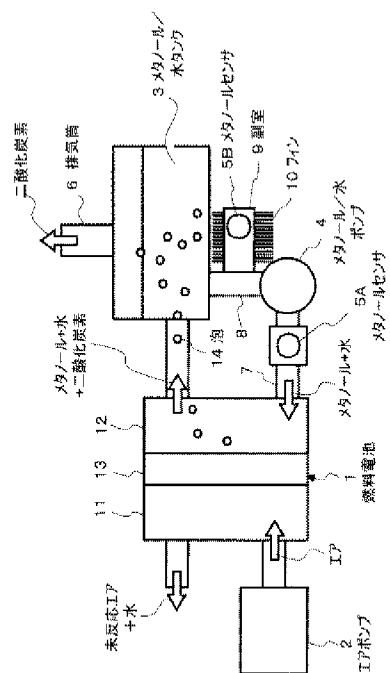
[Drawing 1]



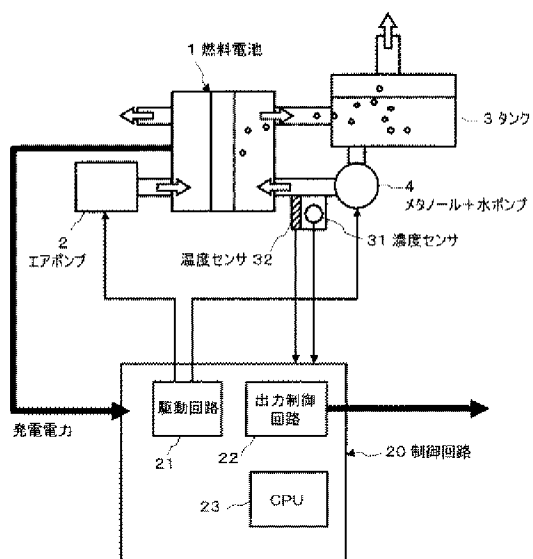
[Drawing 2]



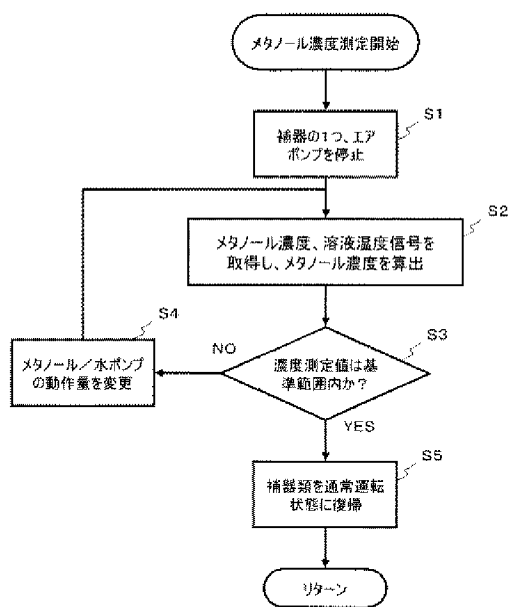
[Drawing 3]



[Drawing 4]

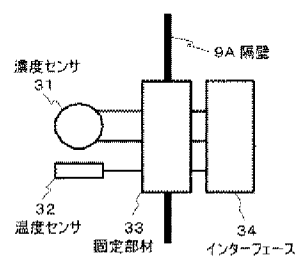


[Drawing 5]

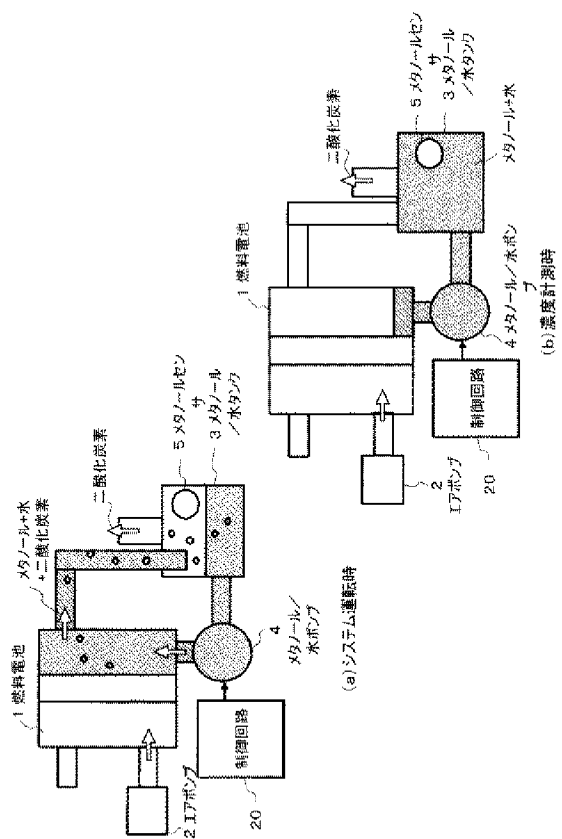


[Drawing 6]



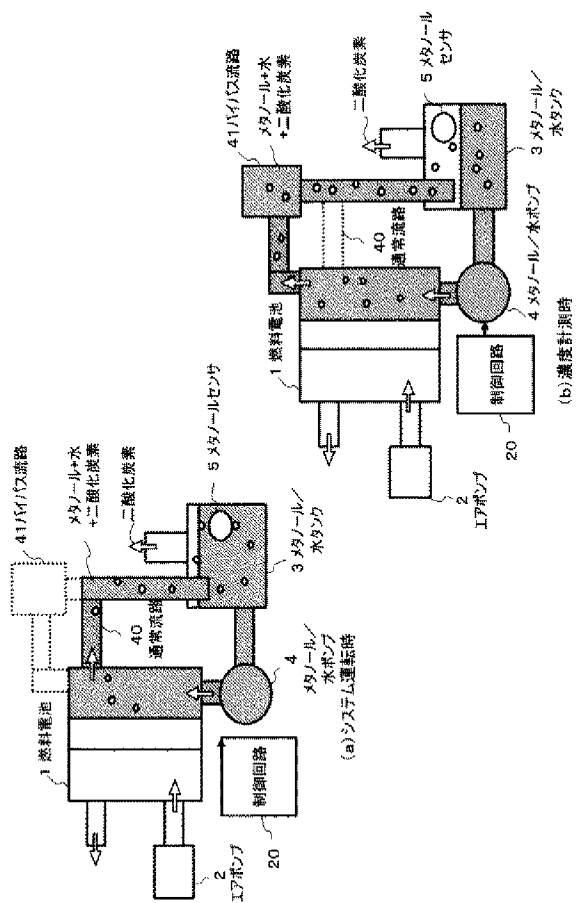


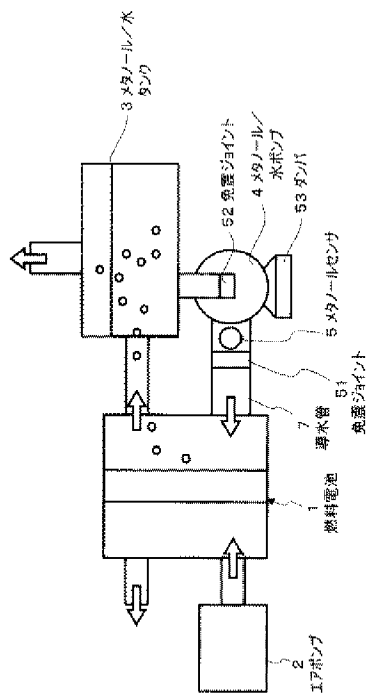
[Drawing 7]



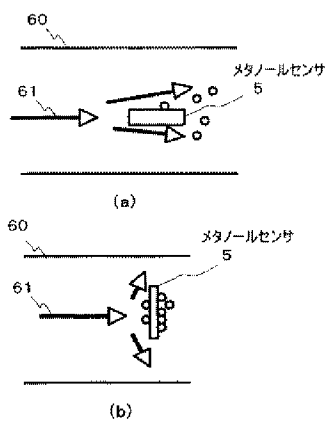
[Drawing 8]

[Drawing 9]

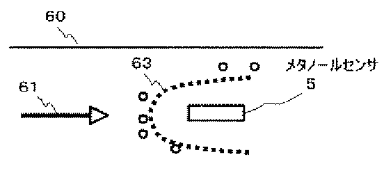




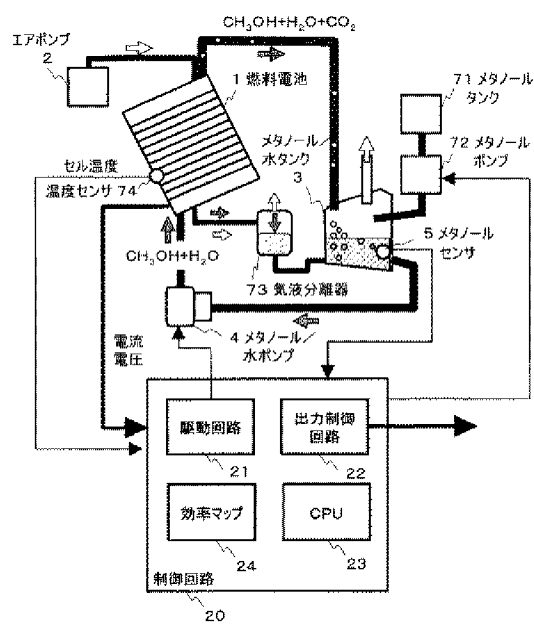
[Drawing 10]



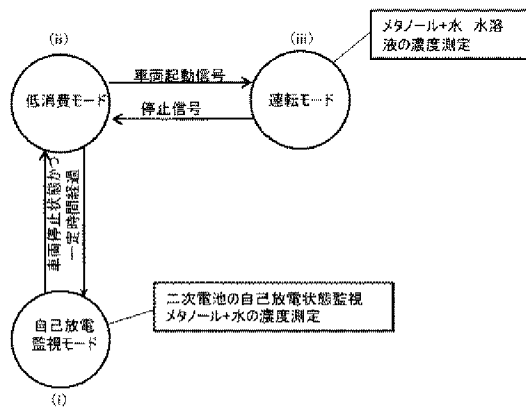
[Drawing 11]



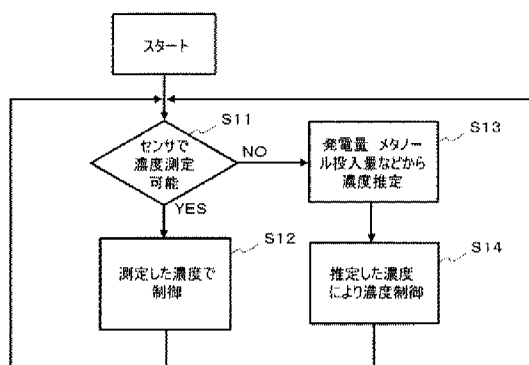
[Drawing 12]



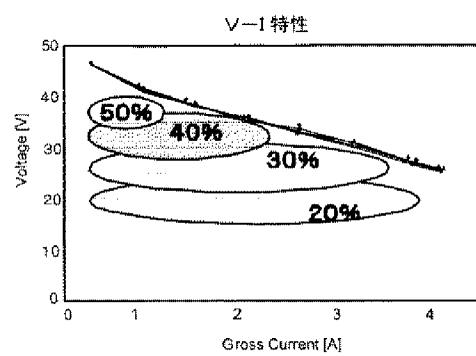
[Drawing 13]



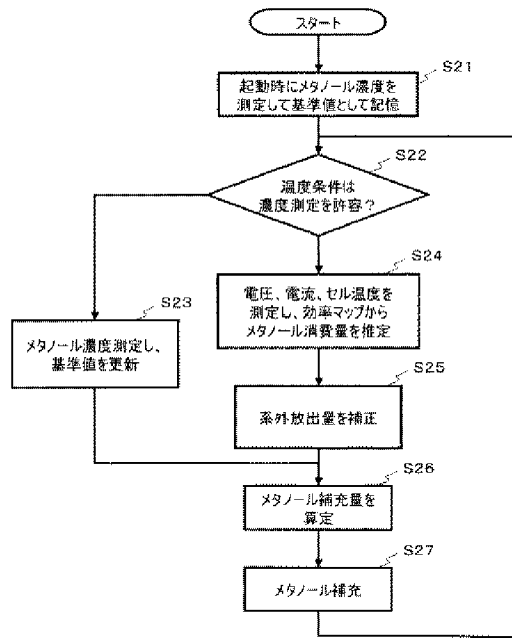
[Drawing 14]



[Drawing 15]

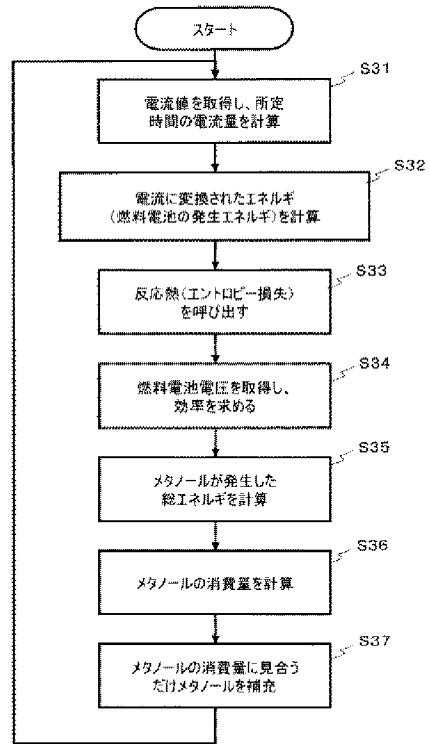


[Drawing 16]

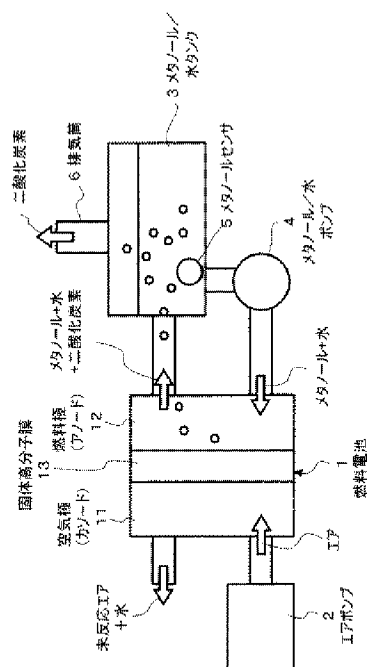


[Drawing 17]





[Drawing 18]



[Translation done.]